



Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

Assessment of the concentration and health risk of potentially toxic elements in agricultural soils of the Bastam Plain (Semnan Province)

Javid Khaghani¹, Giti Forghani Tehrani^{2*}

1. M.Sc. Student, Hydrology and Environmental Geology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

2. Associate Professor, Hydrology and Environmental Geology Department, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

Article info

Article history

Received: 12 August 2024

Accepted: 15 September 2024

Keywords:

Soil, pollution, potentially toxic elements, health risk assessment.



Abstract

In order to investigate the concentration and the health risk of potentially toxic elements in the agricultural soils of the Bastam Plain, 14 surface soil samples (0-20 cm) were collected. Physico-chemical characteristics and total concentration of major and trace elements were measured using standard methods. The obtained data were interpreted using single and integrated environmental indices and statistical analyses. The soil's pH varied between 7.9 and 8.4. The average values of organic matter, calcium carbonate, and cation exchange capacity (CEC) were 2 %, 42.5 %, and 10.4 meq/100g, respectively. The concentrations of Cr, Mo, Ni, Sr and Mn in all samples, and the concentration of As, Cd, Co, Cu and Fe in some samples were higher than the corresponding values in the World Soil Average composition, confirming the anthropogenic pollution of the studied soils. The calculation of environmental indices indicated that the studied soil samples were polluted with toxic elements, especially Mo and Sr. According to the integrated pollution indices, the soils of the study area were moderately polluted. The results of human health risk assessment indicated the possibility of carcinogenic risk of As and Cr through the ingestion route for children. Statistical analyses showed that Fe-Mn oxides may play a major role in the accumulation of pollutants in the soil. Moreover, the agricultural activity probably enhanced the concentration of toxic elements in soils. The results of the present study showed that application of chemical fertilizers and pesticides is the main source of contamination of the agricultural soils of the study area, and therefore, the environmental management of agricultural practice seems necessary.

Introduction

Soil pollution is an important issue worldwide, since the input of pollutants into the soil may cause the pollution of the whole ecosystem, and thereby may induce some major health problems for humans (Guillen et al., 2012). Potentially toxic elements are among the most significant environmental pollutants that may accumulate in soils as a result of anthropogenic activities (i.e., mining, smelting, urbanization, industrial activities, and agricultural practices; Duffus, 2002; Hooda, 2010), which may eventually result in the exceedance of the toxic elements in soils than the permissible limit values. The pollution of agricultural soils can be associated with

numerous adverse impacts on human health, as toxic pollutants will enter the food chain. The widespread application of chemical fertilizers, pesticides, and soil amendment with human and animal waste materials are among the most important factors of agricultural soil pollution with potentially toxic elements. Therefore, in agricultural fields, it is of crucial importance to monitor the concentration of toxic elements in soils and to assess the level of pollution in order to evaluate the possible health risks induced by potentially toxic elements.

The Bastam plain with an area of about 480 km², is located 6 km north-east of Shahrood, Semnan Province. Agricultural activity is a common practice in

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.106462>

*Corresponding author: Giti Forghani Tehrani; E-mail: forghani@shahroodut.ac.ir

How to cite this article: Khaghani, J., Forghani Tehrani, G., 2024. Assessment of the concentration and health risk of potentially toxic elements in agricultural soils of the Bastam Plain (Semnan Province). Kharazmi Journal of Earth Sciences 10(1), 234- 264.

<http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.106462>



BY NC

the area. The present study aims to investigate the concentration of potentially toxic elements in agricultural soils of the area, to evaluate the intensity of soil pollution by environmental indices, to determine the possible source elements in the soils, and to assess the possible health risk of studied elements using the method proposed by USEPA (1989).

Materials and methods

14 topsoil (0-20 cm) samples were randomly collected using a stainless-steel shovel. The samples were air dried at room temperature for 48 h, and then were passed through a 10-mesh stainless-steel sieve. Soil pH was measured using the USEPA test method (USEPA 1998, method 9045) by a calibrated pH meter (Model: YK-2001 CT). The amount of organic matter of the samples was determined by measuring the values of organic carbon through oxidation with potassium dichromate in a strong acid environment (Chopin and Alloway, 2007). Carbonate values of the soil samples were determined by back titration method (FAO, 2020). The cation exchange capacity (CEC) of the samples was measured by the standard method of USEPA method (USEPA, 1998, method 9081A). The total concentration of major and trace elements was measured by an ICP-OES instrument (Model: Perkin Elmer ELAN 9000) after a hot acid digestion of the samples ($\text{HF}+\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$). To evaluate the accuracy of the analysis, laboratory reference materials and blank samples were analyzed, and to evaluate the data precision, triplicate measurements were carried out and the relative standard deviation was obtained. To quantify soil pollution, single pollution indices (i.e., enrichment factor, geoaccumulation index, single-factor pollution index, and Nemerow Integrated Pollution Index) were calculated. Integrated pollution indices (i.e., combined pollution index, pollution load index, and potential ecological risk index) were applied to evaluate the intensity of soil pollution with target toxic pollutants. In order to assess the possible health risk induced by exposure to potentially toxic elements, the standard method provided by USEPA (1989) was applied. The

possible source of toxic elements in the soils was studied using bivariate and multivariate statistical methods including correlation coefficients, cluster analysis, and principal component analysis.

Results and Discussion

The soil's pH varies between 7.9 and 8.4. The average values of organic matter, calcium carbonate, and cation exchange capacity (CEC) were 2 %, 42.5 %, and 10.37 meq/100g, respectively. The average concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, Sr, Ti, V, Zn and Zr in the soil samples of the study area were 54673, 6, 292, 0.3, 13, 83, 38, 31248, 519, 19, 38, 12, 1, 10, 408, 3862, 85, 77 and 96 mg/kg, respectively. The average concentrations of Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Pb, Sc, Ti, V and Zr in the studied soils were lower than the values of these elements in the World Soil Average (WSA, Kabata-Pendias, 2011). However, the average contents of Mo and Sr were higher than their respective values in WSA. Moreover, the concentrations of As, Cu and Fe in some sampling sites were higher than their values in WSA. Noticeably, the concentrations of Cr, Mo, Ni, Sb, Zn and Mn in all sampling sites were higher than their respective values in WSA. The concentrations of Cd, Pb and V in all studied samples were lower than the composition of WSA. The contents of Mo varied between 8.2 and 25.5 mg/kg. Considering the value of 10 mg/kg Mo in agricultural soils as the permissible value, Mo content in all studied samples exceeded the reference limit. Since manure, chemical fertilizers and pesticides are typically considered as a significant source of soil contamination in agricultural soils (Carbonell-Barrachina et al., 1998; Peryea, 1998), the consumption of such products may contribute to the accumulation of toxic elements in the soils of the study area. The values of single pollution indices indicated that there was a more possible risk of Mo, Cu, Co, Sr, Cr, Sb, Ni and As in the soils of the study area. Moreover, the values of integrated pollution indices showed a low to moderate level of soil pollution in the study area.

The hazard quotient (HQ) of studied toxic elements in all the sampling sites was within the permissible limit

($HQ < 1$); however, based on the calculation of hazard index (HI) values, exposure to toxic elements in soil through the ingestion route for children can be associated with non-carcinogenic risks. The health risk assessment also indicated that there was a possible carcinogenic risk of As and Cr through ingestion route for children.

Statistical analyses showed the possible common source of P and As, confirming the impact of agricultural practice on the accumulation of As in the studied soils. There was also a significant correlation between Co, Zn, Cu, Pb, Mo, Ba, Sr, V and Sb with Fe and Mn, pointing out the oxide phases as significant sinks of anthropogenically sourced toxic elements in the study area. V, Ni, Co, Fe, Mn and Cr were highly correlated with Al, confirming the natural source of these elements in the study area.

Conclusion

The obtained results in the present study showed that the average concentrations of Mo, Sr, Co, Cr, Mn, Ni and Sb in the studied soils were higher than the corresponding concentration of these elements in the WSA composition. Noticeably, Mo and Sr concentrations in the studied soil samples were much higher than the SWA composition (17 and 2.3 times, respectively). The results of the health risk assessment indicate the possible carcinogenic risk of As and Cr for children through the ingestion route. Also, exposure to toxic elements in the soil through the ingestion route for children can be associated with non-carcinogenic risks. Considering the development of agricultural activity in the area, the environmental management of the polluted soils is of vital importance to reduce the possible adverse health impacts on the local residents, especially for children.

References

Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian

Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 182(1), 245-261.

Duffus, J.H., 2002. Heavy metals"-a meaningless term? (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 74, 793-807.

FAO (Food and Agriculture Organization) of the United Nations, 2020. Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent (Titrimetric method). <https://www.fao.org/3/ca8621en/ca8621en.pdf>.

Guillen, M.T., Delgado, J., Albanese, S., Nieto, J.M., Lima, A., Vivo, B.D., 2012. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *Journal of Geochemical Exploration* 119, 32-43.

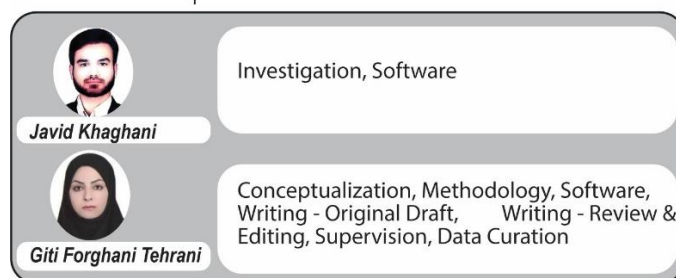
Hooda, P.S., 2010. Trace elements in soils. 1rd Ed, Blackwell Publishing Ltd.

USEPA 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual. USEPA, Washington DC.

USEPA, 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9045D EPA, Washington, D.

USEPA, 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9081A. EPA, Washington, D.

CRedit authorship contribution statement

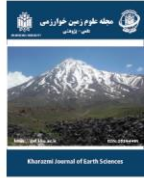




Research Article

OPEN ACCESS

Kharazmi Journal of Earth Sciences

Journal homepage <https://gnf.khu.ac.ir>

ارزیابی غلظت و خطر سلامتی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های کشاورزی دشت بسطام (استان سمنان)

جاوید خاقانی^۱، گیتی فرقانی تهرانی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

۲. دانشیار، گروه آب‌شناسی و زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

به منظور بررسی غلظت و ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های کشاورزی دشت بسطام، ۱۴ نمونه خاک سطحی (عمق ۲۰-۰ cm) از مزارع منطقه برداشت شد. ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی و غلظت کل عناصر اصلی و جزئی با استفاده از روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. از شاخص‌های زیست‌محیطی منفرد و یکپارچه و تحلیل‌های آماری برای تفسیر داده‌ها استفاده شد. نتایج به دست آمده، نشان‌دهنده کلیایی بودن خاک منطقه (pH بین ۷/۹ تا ۸/۴)، میزان متوسط ماده آلی (میانگین ۲ درصد)، آهکی بودن خاک (میانگین کربنات کلسیم ۴۲/۵ درصد) و ظرفیت تبادل کاتیونی کم تا متوسط خاک (میانگین $100\text{g}^{-1}\text{meq}/4$) است. غلظت عناصر کروم، مولیبدن، نیکل، استرانسیم، و منگنز در همه نمونه‌ها، و غلظت عناصر آرسنیک، کادمیم، کبالت، مس، و آهن در برخی نمونه‌ها بیشتر از غلظت این عناصر در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی و خاک‌های آهکی است که نشان می‌دهد حداقل بخشی از این عناصر از منابع انسانی منشأ گرفته‌اند. محاسبه ضرایب زیست‌محیطی منفرد نشانگر آلودگی خاک نسبت به عناصر بالقوه سمّی، به ویژه مولیبدن و استرانسیم است. با توجه به شاخص‌های آلودگی یکپارچه، خاک‌های منطقه در رده آلودگی متوسط قرار دارند. ارزیابی خطر سلامتی نشانگر بروز خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک و کروم از طریق مسیر بلع برای کودکان می‌باشد. تحلیل‌های آماری بیانگر نقش اکسیدهای آهن و منگنز در تجمع عناصر در خاک و همچنین تأثیر فعالیت کشاورزی بر افزایش غلظت عناصر در خاک است. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از کودهای شیمیایی زراعی و همچنین کاربرد سموم دفع آفات منبع آلودگی خاک منطقه به عناصر بالقوه سمّی است و بنابراین، مدیریت زیست‌محیطی فعالیت کشاورزی در منطقه به منظور جلوگیری از افزایش شدت آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی اهمیت زیادی دارد.

تاریخچه مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۲

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۵

واژه‌های کلیدی

خاک، آلودگی، عناصر بالقوه سمّی، ارزیابی خطر سلامتی.



مقدمه

شمار می‌روند که به طور طبیعی در غلظت‌های کم در خاک حضور دارند اما فعالیت‌های انسان در طی سال‌های اخیر، باعث شده است که تجمع و تمرکز این عناصر از حد مجاز بیشتر شود و این مسأله می‌تواند با پیامدهای منفی متعدد همراه باشد. مهم‌ترین منابع انسانی آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی عبارتند از: توسعه فعالیت‌های صنعتی، معدنکاری و ذوب فلزات، شهرنشینی و کشاورزی (Duffus, 2002; Hooda, 2010). کاربرد انواع کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، و اصلاح خاک با فضولات انسانی و حیوانی، از مهم‌ترین عوامل آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمّی است. بنابراین در مناطقی که فعالیت کشاورزی، به

آلودگی خاک یکی از معضلاتی است که در سال‌های اخیر، توجه بسیاری از پژوهشگران حوزه محیط زیست را به خود جلب نموده است. آلاینده‌ها پس از وارد شدن به خاک به قسمت‌های دیگر بوم‌سامانه (آب‌های سطحی و زیرزمینی، هوا، محصولات زراعی و بدن انسان) منتقل شده و از این طریق باعث ایجاد مشکلاتی برای محیط زیست و سلامت انسان خواهند شد (Guillen et al., 2012). عناصر بالقوه سمّی (Potentially toxic elements) مانند آرسنیک، کروم، سرب، کادمیم، جیوه و آنتیموان، از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به

DOI <http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.106462>

*نویسنده مسئول: گیتی فرقانی تهرانی forghani@shahroodut.ac.ir

استناد به این مقاله: خاقانی، ج.، فرقانی تهرانی، گ. (۱۴۰۳). ارزیابی غلظت و خطر سلامتی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های کشاورزی دشت بسطام (استان سمنان). مجله علوم زمین خوارزمی. جلد ۱۰، شماره ۱، صفحه ۲۳۴ تا ۲۴۴. <http://doi.org/10.22034/KJES.2024.10.1.106462>



ویژه به شیوه سنتی، در حال انجام است، بررسی غلظت عناصر بالقوه سمّی در خاک و ارزیابی خطر سلامتی (Health risk assessment) ناشی از قرارگیری در معرض این عناصر از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا در این مناطق، امکان ورود و انباشت آلاینده‌های عنصری به زنجیره غذایی و در نتیجه، به خطر افتادن سلامت انسان وجود دارد. به عنوان مثال تماس با مقادیر زیاد کادمیم در خاک، باعث آدنوکارسینوم ریه، اختلال در عملکرد کلیه، سرطان ریه و شکنندگی استخوان می‌شود. قرار گرفتن در معرض آرسنیک نیز ممکن است به بروز هیپوکراتوز، ضایعات پوستی و سرطان مثانه و کلیه منجر شود (Núñez et al., 2016). در میان عناصر بالقوه سمّی، آرسنیک، کادمیم، کروم، نیکل و سرب با درجات مختلف دارای اثرات سرطان‌زایی هستند. فلزات موجود در خاک از سه مسیر تنفس، بلع و تماس پوستی به انسان منتقل شده و در بافت‌های چربی، بافت عصبی و سیستم غدد درون ریز تجمع یافته و باعث اختلال در سیستم ایمنی بدن و متابولیسم سلولی می‌شوند. در حالت کلی علائم و نشانه‌های فردی که در معرض عناصر سمّی قرار می‌گیرد به عوامل مختلف شامل نوع عنصر، نوع و میزان تماس، سن فرد و وضعیت سلامت کلی آن شخص بستگی دارد. بیشترین اثرات نامطلوب عناصر بالقوه سمّی بر روی جنین و کودکان می‌باشد و این گروه سنی بیشترین خطر قرار گرفتن در معرض این آلاینده‌ها را متحمل می‌شوند. از جمله مضرات قرار گرفتن کودکان و جنین حتی در مقادیر کم آلاینده‌های عنصری، می‌توان به کاهش رشد ذهنی و جسمی و آسیب بر مغز و اندام‌ها اشاره کرد. برخی عناصر سمّی به طور مستقیم از مادر به جنین منتقل شده و برخی از راه شیر مادر وارد بدن نوزاد می‌شوند (Hu et al., 2019).

هدف از انجام این تحقیق، بررسی غلظت عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های دشت بسطام واقع در شمال شرق شهرستان شاهرود استان سمنان، ارزیابی شدت آلودگی خاک با استفاده از ضرایب زیست-محیطی، تعیین منشأ احتمالی عناصر در خاک منطقه، و ارزیابی خطر سلامتی عناصر با استفاده از راهکار ارائه شده توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA, 1989) می‌باشد. در این روش،

با استفاده از داده‌های غلظت عناصر سمّی در خاک، خطر غیرسرطان‌زایی (از طریق مسیرهای مختلف بلع، تماس پوستی، و تنفس) محاسبه شده و خطر سرطان‌زایی عناصر کروم، نیکل، سرب، کادمیم و آرسنیک مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به گسترش فعالیت کشاورزی و همچنین حضور واحدهای شیل، زغال‌سنگ و توف در منطقه، احتمال افزایش غلظت عناصر بالقوه سمّی در خاک وجود دارد (Kabata-Pendias, 2011).

فرقانی و همکاران (Forghani et al., 2014) تحرک و زیست-فراهمی زیستی عناصر جزئی را در خاک‌های کشاورزی مجاور مجتمع صنعتی شمال اصفهان مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در خاک‌های مورد مطالعه، کادمیم بیشترین ضریب غنی‌شدگی را دارد. نتایج استخراج ترتیبی نشان می‌دهد که عناصر روی، سرب و کادمیم عمدتاً با بخش کربناته و تبادل‌پذیر همراه هستند. نتایج این تحقیق بیانگر منشأ عمدتاً انسانی عناصر در خاک‌های مورد مطالعه است و بنابراین انجام اقدامات اصلاحی و پاکسازی خاک در منطقه ضرورت دارد. کریمی و همکاران (Karimi et al., 2017) با بررسی آلودگی خاک‌های سطحی دشت مشهد به عناصر بالقوه سمّی نشان دادند که بیشترین غلظت نیکل در خاک‌های تشکیل شده روی سنگ‌های الترامافیک مشاهده می‌شود و غلظت نیکل با کاهش فاصله از سنگ‌های الترامافیک افزایش می‌یابد. این پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که غلظت نیکل در خاک مورد مطالعه توسط ترکیب مواد مادری کنترل می‌شود. بوون و همکاران (Bone et al., 2018) با بررسی غلظت عناصر سمّی در خاک‌های کشاورزی شمال ایتالیا نشان دادند که تمرکز بالای آرسنیک و آنتیموان در منطقه آدل و تمرکز بالای کبالت، کروم و نیکل در حوزه پو، از زمین‌شناسی منطقه حاصل شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که سنگ‌ها منشأ احتمالی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های کشاورزی هستند. دوناسایمنتو و همکاران (do Nascimento et al., 2018) به بررسی مقدار زمینه طبیعی عناصر بالقوه سمّی در خاک‌های جنوب غربی آمازون برزیل پرداختند. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد بافت خاک از نوع سیلتی بوده و ارتباط

$$I = \frac{P}{t+10} \quad (1)$$

در این رابطه، T میانگین درجه حرارت سالانه و P میانگین بارش سالانه است. ضریب خشکی دمارتن، برای دشت بسطام $7/4$ می‌باشد. با توجه به رده‌بندی دمارتن و بر اساس مقدار این ضریب برای دشت بسطام، منطقه مورد مطالعه در محدوده اقلیم خشک (ضریب خشکی کمتر از 10) قرار می‌گیرد.

دشت بسطام در جنوب زون ساختاری البرز شرقی قرار دارد و عمدتاً شامل توالی‌های سنگ آهک، شیل، توف و نهشته‌های زغال سنگ می‌باشد. در این دشت، سازندهای زمین‌شناسی از سن دونین تا هولوسن رخنمون دارند: سازند خوش‌بیلانق (دونین)، سازند آهکی مبارک (کربونیفر)، سازند درود (پرمین)، سازند الیکا (تریاس)، سازند لار (ژوراسیک بالایی)، سنگ‌های آهکی کرتاسه، سازند توفی کرج (ائوسن)، و نهشته‌های عهد حاضر، رخنمون‌های زمین‌شناسی اصلی منطقه می‌باشند (شکل ۱). در شمال، شمال غرب و جنوب شرق دشت عمدتاً سازندهای کربناتی چین‌خورده رخنمون دارند، در حالی که در بخش غربی دشت، شیل، ماسه‌سنگ و نهشته‌های تبخیری با میان‌لایه‌های مارن برونزد یافته‌اند. نهشته‌های تبخیری در شرق منطقه نیز نمایان هستند. در شرق و جنوب شرق منطقه نهشته‌های کنگلومرا، شیل، ماسه‌سنگ، و توف‌های ائوسن برونزد دارند (Bagheri et al., 2019). گسل رانده و پنهان شاهرود با راستای شرقی-غربی، شاخص‌ترین گسل منطقه است و مرز جدایش دو پهنه ساختاری ایران مرکزی و البرز شرقی محسوب می‌شود. این گسل دنباله گسل اصلی آبیک-فیروزکوه-شاهرود است و عملکرد آن، سنگ‌های ژوراسیک (سازندهای دلیچای و لار) را بر روی واحدهای هم‌ارز سازند قرمز بالایی، میوسن و پلیوکواترنر رانده است. به موازات این گسل، یا با زاویه 35 تا 60 درجه، گسل‌های بزرگ و کوچک دیگری در منطقه مشاهده می‌شود (Bagheri et al., 2019).

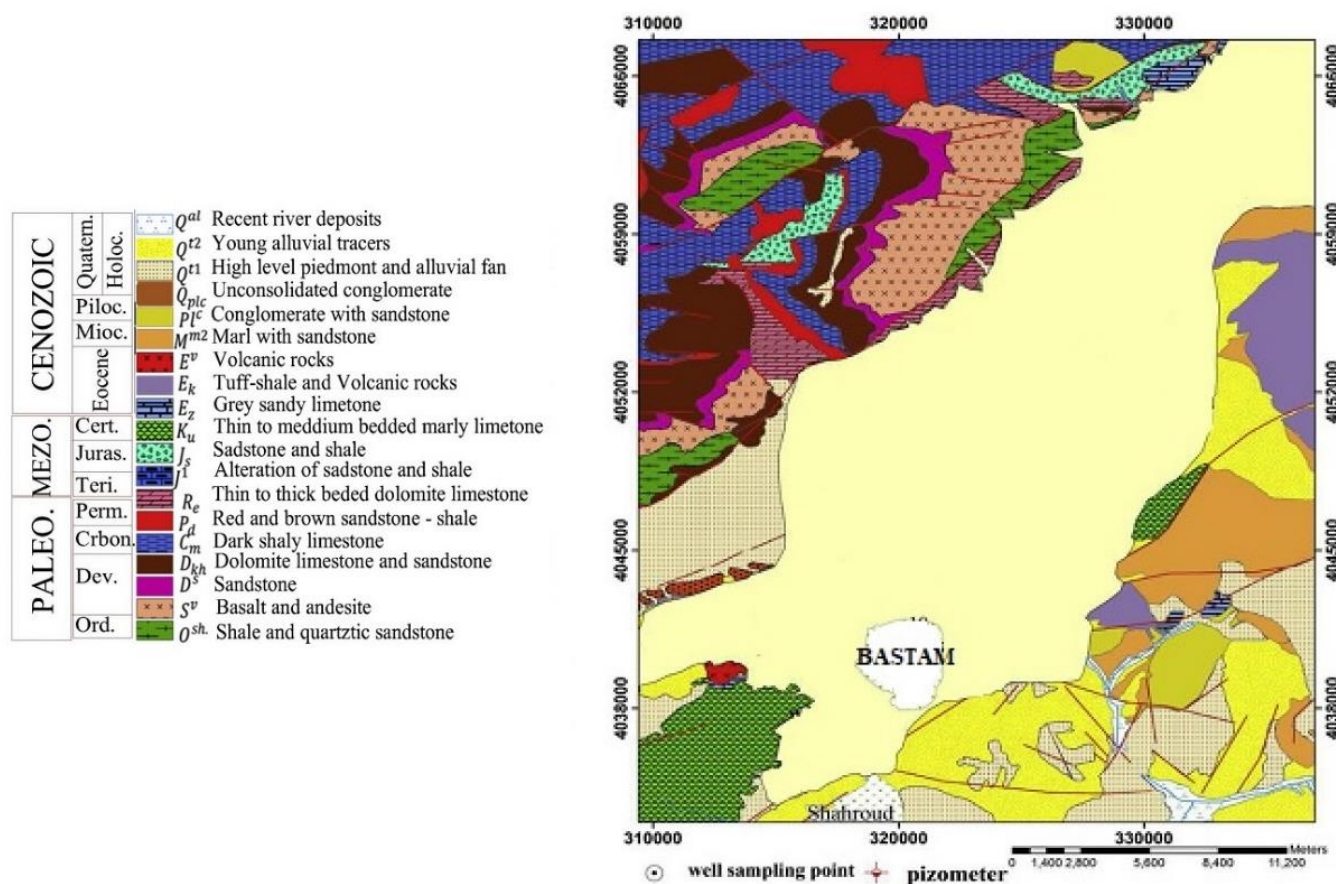
نزدیکی بین غلظت عناصر و میزان رس‌های خاک وجود دارد. این پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که منشأ طبیعی این عناصر از رس‌های کائولینیت، کلریت، ایلیت و اسمکتیت می‌باشد و به این ترتیب نقش مواد اولیه در توزیع عناصر در خاک تعیین شد. هانگ و همکاران (Hang et al., 2019) آلودگی خاک‌های کشاورزی چین به عناصر بالقوه سمی کادمیم، کروم، جیوه، سرب، آرسنیک، مس، روی و نیکل را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد مقادیر کادمیم و جیوه در مقایسه با مقادیر زمینه افزایش یافته است.

مواد و روش‌ها

موقعیت جغرافیایی، آب و هوا و زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه

دشت بسطام با وسعتی حدود 480 کیلومتر مربع، در 6 کیلومتری شمال شرقی شهرستان شاهرود (در مختصات جغرافیایی 54 درجه و 55 دقیقه تا 55 درجه و 12 دقیقه طول شرقی و 36 درجه و 22 دقیقه تا 36 درجه و 45 دقیقه عرض شمالی)، و در مسیر جاده شاهرود - آزاد شهر واقع شده است. این دشت بسیار حاصل‌خیز بوده، و فعالیت کشاورزی در آن به شکل گسترده‌ای در حال انجام است. مهم‌ترین محصولات زراعی منطقه شامل گندم، جو، زردآلو، صیفی‌جات و سبزیجات است. آفت‌کش‌های مورد استفاده شامل علف‌کش‌ها، حشره-کش‌ها، کرم‌کش‌ها، و قارچ‌کش‌ها (مانند سایپرمترین، $2-4$ -دی‌کلروفونکسی‌استیک اسید، دلتامترین، نیکوسولفورن، سایپرمترین، مالاتیون، دیازینون، کاپتان، بردوفیکس و اکسی کلر مس) است و کود شیمیایی NPK رایجترین کود مصرفی می‌باشد.

با توجه به آمار 24 ساله ایستگاه سینوپتیک بسطام ($1400-1376$)، میانگین درجه حرارت سالانه 12 درجه سانتی‌گراد و میانگین بارش سالانه حدود 165 میلی‌متر می‌باشد. به منظور ارزیابی آب و هوای منطقه، ضریب خشکی دمارتن (Aridity Index, I) محاسبه شد (de Martonne, 1941):



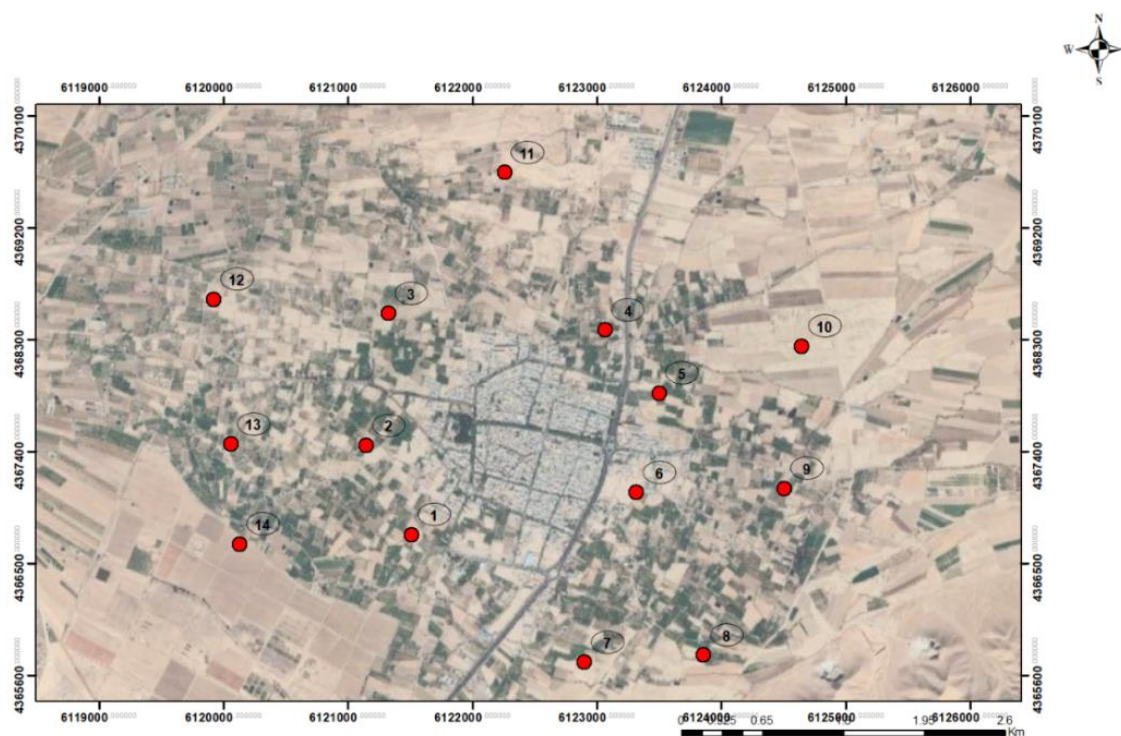
شکل ۱- نقشه زمین‌شناسی محدوده مورد مطالعه (برگرفته از Bagheri et al., 2019).

Fig. 1. The geological map of the study area (after Bagheri et al., 2019).

نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه‌های خاک

شده و کدگذاری شدند و موقعیت هر ایستگاه به وسیله دستگاه GPS ثبت شد. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک کشاورزی در دشت بسطام در شکل ۲ نمایش داده شده است. نمونه‌ها پس از انتقال به آزمایشگاه و خشک شدن در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت، از الک فولادی ضدزنگ ۱۰ مش (۲ میلی‌متر) عبور داده شدند. بر حسب تعریف، خاک از ذرات کوچکتر از ۲ میلی‌متر تشکیل شده است (Hoskins and Ross, 2009)، و بنابراین این کسر اندازه برای بررسی آلودگی خاک انتخاب شد.

نمونه‌برداری در خرداد سال ۱۴۰۲ انجام شد و در مجموع تعداد ۱۴ نمونه خاک سطحی به صورت تصادفی از عمق ۲۰-۳۰ سانتی‌متر توسط بیلچه فولادی ضد زنگ جمع‌آوری شد. در هر ایستگاه نمونه‌برداری، ۵ جزء نمونه از رئوس و مرکز یک مربع به ابعاد یک متر در یک متر برداشت شد. وزن هر جزء نمونه حدود ۲۰۰ گرم در نظر گرفته شد. جزء نمونه‌ها با هم مخلوط شدند و در هر ایستگاه یک نمونه کلی به دست آمد. نمونه‌ها در کیسه‌های پلی‌اتیلنی تمیز جمع‌آوری



شکل ۲- موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک در منطقه بسطام، استان سمنان.

Fig. 2. The location of soil sampling sites in the Bastam region, Semnan Province.

نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه به روش استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (USEPA, 1998, method 9081A) اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری غلظت کل (Total Concentration) عناصر در خاک

غلظت کل عناصر در نمونه‌های خاک پس از هضم با اسیدهای قوی (HF+HCl+HClO₄+HNO₃) به وسیله دستگاه ICP-OES (مدل Perkin Elmer ELAN 9000) در آزمایشگاه شرکت زرآما اندازه‌گیری شد. حد آشکارسازی دستگاه برای عنصر کادمیم ۰/۱ میلی-گرم بر کیلوگرم، برای عناصر آرسنیک، آنتیموان، نقره، مولیبدن و اسکاندیم ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر نیکل، سرب، کبالت، کروم، مس، وانادیم و روی ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عناصر باریم،

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی خاک

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک (شامل مقدار ماده آلی، درصد کربنات کلسیم، ظرفیت تبادل کاتیونی و pH) از عوامل مهم و مؤثر در کنترل انباشت و تحرک عناصر سمی در خاک می‌باشند. مقدار pH خاک با روش سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA Test Method 1998, Method 9045) در یک مخلوط با نسبت ۱:۱ آب و خاک و با استفاده از دستگاه pH متر کالیبره شده (مدل YK-2001 CT) اندازه‌گیری شد. مقدار مواد آلی نمونه‌های خاک کشاورزی منطقه بسطام از طریق تعیین مقدار کربن آلی به روش اکسیداسیون با دی-کرومات پتاسیم در یک محیط اسیدی قوی به دست آمد (Chopin and Alloway, 2007). درصد کربنات نمونه‌های خاک با روش تیتراسیون برگشتی تعیین شد (FAO, 2020). ظرفیت تبادل کاتیونی

محاسبه این ضرایب و رده‌بندی مقادیر آن‌ها ارائه شده است. در محاسبه ضریب غنی‌شدگی، از عنصر تیتانیوم به عنوان عنصر بهنجارکننده (Normalizing element) استفاده شد، زیرا عنصر تیتانیوم در نمونه‌های مورد مطالعه بیشترین شباهت را به توزیع نرمال دارد. در معادله محاسبه شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه، E_i^T عامل خطر بوم‌شناختی بالقوه عنصر (i)، و T_i^T پارامتر سمناکی عنصر (i) است که مقدار آن برای کروم و وانادیم برابر با ۲، برای مس، کبالت، نیکل و سرب برابر با ۵، برای آرسنیک برابر با ۱۰، برای کادمیم برابر با ۳۰، و برای تیتانیوم، آهن، منگنز، آلومینیم و روی برابر با ۱ می‌باشد (Hakanson, 1980).

اورانیم، توریم، منگنز و زیرکونیم ۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم، برای عنصر تیتانیوم ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، و برای عناصر آلومینیم و آهن ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. برای ارزیابی صحت داده‌ها، از مواد مرجع آزمایشگاهی و نمونه‌های تهی، و برای ارزیابی دقت، از چهار بار اندازه‌گیری و بدست آوردن انحراف استاندارد نسبی استفاده شد. مقدار انحراف استاندارد نسبی برای تمام عناصر مورد مطالعه، کمتر از ۱۰ درصد بود و در نتیجه نتایج تجزیه شیمیایی از دقت لازم برخوردار است.

ارزیابی شدت آلودگی خاک

برای کمی نمودن آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی از ضرایب زیست‌محیطی منفرد (Single pollution indices) شامل ضریب غنی‌شدگی (Enrichment factor, EF) ضریب زمین‌انباشت (Geoaccumulation index, Igeo)، شاخص آلودگی تک‌عاملی (Single factor pollution index, PI) و شاخص آلودگی یکپارچه (Nemerow integrated pollution index, NIPI)، و برای ارزیابی شدت آلودگی خاک به مجموعه‌ای از عناصر، از ضرایب زیست-محیطی یکپارچه (Integrated pollution indices) شامل شاخص آلودگی ترکیبی (Combined pollution index, CPI)، شاخص بار آلودگی (Pollution load index, PLI) و شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه (Potential ecological risk index, PERI) استفاده شد. در محاسبه این شاخص‌ها غلظت عناصر مورد نظر با غلظت آن عنصر در یک محیط مرجع (ترکیب میانگین خاک‌های جهانی برای محاسبه ضریب غنی‌شدگی، شاخص آلودگی تک‌عاملی، شاخص بار آلودگی؛ و ترکیب شیل میانگین برای محاسبه ضریب زمین‌انباشت) مقایسه شد و میزان غنی‌شدگی عنصر مورد مطالعه تعیین شد. به طور معمول در مطالعاتی که بر روی آلودگی خاک انجام می‌شود در صورت مشخص نبودن زمینه محلی، از غلظت عناصر در پوسته بالایی، پوسته میانگین، شیل میانگین و یا ترکیب میانگین خاک‌های جهانی به عنوان محیط مرجع استفاده می‌شود (Rahman et al., 2012). در جدول ۱ فرمول

جدول ۱- توصیف شاخص‌های زیست‌محیطی مورد استفاده (مقادیر غلظت بر حسب mg/kg).

Table 1. Description of the environmental indices used in the present study (the element's values are in mg/kg).

Single pollution indices			
Index	Formula	Classification	Reference
Enrichment Factor (EF)	$EF = \frac{(C_n)_{sample}}{(B_n)_{background}}$	Deficiency to minimal enrichment ($EF < 2$) Moderate enrichment ($2 \leq EF < 5$) Significant enrichment ($5 \leq EF < 20$) Very high enrichment ($20 \leq EF < 40$) Extremely high enrichment ($EF \geq 40$)	Sutherland, 2000
Geoaccumulation Index (I_{geo})	$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5B_n}$	Unpolluted ($I_{geo} < 0$) Unpolluted to moderately polluted ($0 \leq I_{geo} < 1$) Moderately polluted ($1 \leq I_{geo} < 2$) Moderately to highly polluted ($2 \leq I_{geo} < 3$) Highly polluted ($3 \leq I_{geo} < 4$) Highly polluted to very highly polluted ($4 \leq I_{geo} < 5$) Very highly polluted ($I_{geo} \geq 5$)	Müller, 1969
Nemerow Integrated Pollution Index (NIPI)	$NIPI = \sqrt{\frac{Pi_{iave}^2 + Pi_{imax}^2}{2}}$	Non pollution ($NIPI \leq 0.7$) Warning line of pollution ($0.7 < NIPI < 1$) Low level of pollution ($1 < NIPI \leq 2$) Moderate level of pollution ($2 < NIPI \leq 3$) High level of pollution ($NIPI > 3$)	Yang et al., 2011
Pollution Index	$Pi = \frac{C_i}{C_0}$	Clean ($P_i < 1$) Low level of pollution ($1 \leq P_i < 2$) Moderate level of pollution ($2 \leq P_i < 3$) Strong level of pollution ($3 \leq P_i < 5$) Very strong level of pollution ($P_i \geq 5$)	Esen, 2010; Gong et al., 2008
Integrated Pollution indices			
Index	Formula	Classification	Reference
Pollution Load Index (PLI)	$PLI = (P_{i1} \times P_{i2} \times P_{i3} \times \dots \times P_{in})^{1/n}$	Background value ($PLI = 0$) Clean ($0 \leq PLI < 1$) Clean to moderate level of pollution ($1 \leq PLI < 2$) Moderate level of pollution ($2 \leq PLI < 3$) Moderate to high level of pollution ($3 \leq PLI < 4$) High level of pollution ($4 \leq PLI < 5$) Very high level of pollution ($PLI \geq 5$)	Ahmed et al., 2022
Combined Pollution Index (CPI)	$CPI = \frac{\sum Pi}{N}$	Low level of pollution ($CPI < 1$) Moderate level of pollution ($1 \leq CPI < 2$) High level of pollution ($CPI \geq 2$)	Chen et al., 2005
Potential Ecological Risk Index (PERI)		Risk Degree, Risk Level: Slight, A ($PERI < 150$)	Håkanson, 1980

$$PERI = \sum_{i=1}^m E_R^i$$

Medium, B ($150 \leq PERI < 300$)
 Strong, C ($300 \leq PERI < 600$)
 Very strong, D ($PERI \geq 600$)

$$E_R^i = T_R^i \times C_f^i$$

Håkanson, 1980

Slight ($E_R^i < 40$)

Medium ($40 \leq E_R^i < 80$)

Strong ($80 \leq E_R^i < 160$)

Very strong ($160 \leq E_R^i < 320$)

Extremely strong ($E_R^i \geq 320$)

ارزیابی خطر سلامتی

به منظور ارزیابی خطر سلامتی ناشی از قرارگیری در معرض عناصر بالقوه سمی (شامل آرسنیک، کادمیم، کروم، سرب، نیکل، روی، کبالت، مس، منگنز، مولیبدن، آهن، باریم، آنتیموان، و وانادیم) از روش استاندارد ارائه شده به وسیله سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA, 1989) استفاده شد. این ارزیابی در دو بخش شامل ارزیابی خطرات غیرسرطان‌زایی و خطرات سرطان‌زایی، برای دو گروه سنی (خردسالان و بزرگسالان) از طریق سه مسیر در معرض قرارگیری (شامل بلع، تماس پوستی و استنشاق) انجام شد. به این منظور ابتدا مقدار متوسط دوز دریافتی روزانه (Average Daily Dose, ADD) بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز، توسط هر یک از مسیرهای فوق محاسبه شد (USEPA, 1989):

$$ADD_{\text{ingestion}} = C_{\text{soil}} \times \frac{\text{Ingr} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$ADD_{\text{inhalation}} = C_{\text{soil}} \times \frac{\text{InhR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{PEF} \times \text{BW} \times \text{AT}} \quad (2)$$

$$ADD_{\text{dermal contact}} = C_{\text{soil}} \times \frac{\text{SA} \times \text{AF} \times \text{ABS} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}} \times 10^{-6} \quad (3)$$

در این روابط $ADD_{\text{ingestion}}$ ، $ADD_{\text{inhalation}}$ و $ADD_{\text{dermal contact}}$ به ترتیب مقدار متوسط دوز دریافتی روزانه از طریق مسیرهای بلع، استنشاق و تماس پوستی می‌باشد. C_{soil} غلظت عنصر در خاک (بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم)، Ingr نرخ بلع (میلی‌گرم در روز، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۲۰۰ و ۱۰۰)، EF فراوانی در معرض قرارگیری (روز در سال، برای خردسالان و بزرگسالان ۳۵۰)، ED دوره در معرض قرارگیری (سال، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۶ و ۲۴)، BW وزن بدن (کیلوگرم، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۱۵ و ۷۰)، AT میانگین مدت زمان در معرض قرارگیری (روز، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۲۱۹۰ و ۸۷۶۰)، InhR نرخ استنشاق (متر مکعب در روز، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۷/۶ و ۲۰)، PEF فاکتور گسیل ذرات خاک به هوا (متر مکعب بر روز، برای خردسالان و بزرگسالان $10^9 \times 1/36$)، SA مساحت سطحی پوست در

معرض قرار گرفته (سانتی‌متر مربع، برای خردسالان و بزرگسالان به ترتیب ۲۸۰۰ و ۵۷۰۰)، AF فاکتور چسبندگی خاک به پوست (میلی‌گرم بر سانتی‌متر در روز، به ترتیب ۰/۲ و ۰/۰۷) و ABS فاکتور جذب سطحی پوست (بدون واحد، برای خردسالان و بزرگسالان ۰/۰۱) است. پس از محاسبه مقدار متوسط دوز دریافتی روزانه عناصر بالقوه سمی برای هر یک از مسیرها، شاخص خطر غیرسرطان‌زایی (Hazard index, HI) برای خردسالان و بزرگسالان در هر ایستگاه، از تقسیم مجموع میزان ضریب خطر (Hazard quotient, HQ) هر عنصر به دوز مرجع هر عنصر (RfD) میلی‌گرم بر کیلوگرم بر روز) به دست آمد (Li et al., 2014):

$$HI = \sum HQ = \sum \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (4)$$

اگر HQ هر عنصر و HI هر ایستگاه برای مسیرهای ذکر شده بیشتر از ۱ باشد، نشانگر احتمال بروز خطرات غیرسرطان‌زایی از هر مسیر می‌باشد (Li et al., 2014). مقادیر دوز مرجع عناصر مورد بررسی در این پژوهش در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- پارامترهای مورد استفاده در معادلات ارزیابی خطر سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی عناصر بالقوه سمی در خاک.

Table 2. The applied parameters in the equations of non-carcinogenic and carcinogenic risk of potentially toxic elements in soils.

	SF			RfD		
	Dermal contact	Inhalation	Ingestion	Dermal contact	Inhalation	Ingestion
As	3.66	15.1	1.5	3.00×10^{-4}	1.23×10^{-4}	3.00×10^{-4}
Cd	6.1	0.0018	6.1	1.00×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}
Cr	2	47.6	0.50	6.00×10^{-5}	2.86×10^{-5}	3.00×10^{-3}
Pb	0.0085	0.0085	0.0085	5.25×10^{-4}	3.52×10^{-3}	3.50×10^{-3}
Ni	42.5	0.81	1.7	2.00×10^{-2}	2.00×10^{-2}	2.00×10^{-2}
Zn	-	-	-	6.00×10^{-2}	3.00×10^{-1}	3.00×10^{-1}
Co	-	-	-	16.00×10^{-3}	5.70×10^{-6}	2.00×10^{-2}
Cu	-	-	-	12.00×10^{-3}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}
Mn	-	-	-	14.00×10^{-2}	5.00×10^{-5}	14.00×10^{-2}
Mo	-	-	-	5.00×10^{-3}	5.00×10^{-2}	5.00×10^{-3}
Fe	-	-	-	7.00×10^{-1}	7.00×10^{-1}	7.00×10^{-1}
Ba	-	-	-	2.00×10^{-2}	14.30×10^{-5}	2.00×10^{-2}
Sb	-	-	-	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}
V	-	-	-	9.00×10^{-3}	9.00×10^{-3}	9.00×10^{-3}

تحت شرایط کنترل و نظارت است، و مقدار CR بیشتر از 1×10^{-4} نشانگر احتمال بروز خطر سرطان‌زایی برای جمعیت انسانی در معرض قرار گرفته از طریق یک مسیر خاص می‌باشد.

تعیین منشأ احتمالی عناصر در خاک

به منظور بررسی نحوه حضور احتمالی عناصر در اجزاء مختلف خاک و همچنین بررسی منشأ احتمالی عناصر، از روش‌های تحلیل آماری دو متغیره و چند متغیره شامل ضرایب همبستگی، آنالیز خوشه‌ای، و تحلیل مؤلفه‌های اصلی استفاده شد. جهت انجام پردازش‌های آماری چند متغیره، داده‌ها باید از توزیع نرمال برخوردار باشند. نرمال بودن داده‌های نمونه‌های خاک دشت بسطام با استفاده از آزمون کلموگروف-اسمیرنوف بررسی شد. نتایج نشان داد که توزیع عنصر مس از الگوی نرمال پیروی نمی‌کند. به منظور نرمال سازی داده‌های مربوط به این عنصر از روش تبدیل لگاریتم استفاده گردید. در تحلیل

خطر سرطان‌زایی (Cancer risk, CR) عناصر سرطان‌زا (شامل آرسنیک، کادمیم، سرب، نیکل و کروم) توسط مسیرهای در معرض قرارگیری مختلف، توسط رابطه زیر مورد ارزیابی قرار گرفت (Pearce et al., 2015):

$$Cancer Risk (CR) = \sum ADD_i \times SF_i \quad (5)$$

در این معادله، SF_i فاکتور شیب (میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز) برای عنصر i است (جدول ۲). از مجموع خطر سرطان‌زایی از طریق مسیرهای در معرض قرارگیری برای هر عنصر، خطر سرطان‌زایی کل (Total cancer risk, TCR) هر عنصر در هر ایستگاه محاسبه می‌شود (Hiyan et al., 2019). اگر مقدار CR کمتر از 1×10^{-6} (یک نفر از هر یک میلیون نفر) باشد احتمال بروز اثرات سرطان‌زایی قابل توجهی بر سلامت جمعیت انسانی وجود ندارد و این خطر قابل اغماض است. مقدار CR بین 1×10^{-6} و 1×10^{-4} نشانگر خطرپذیری

مؤلفه‌های اصلی، تعداد متغیرها کاهش می‌یابد، به این معنا که متغیرها در قالب چند مؤلفه اصلی قرار می‌گیرند. در این روش، تعداد مؤلفه‌های استخراج شده، به مجموع واریانس مؤلفه‌ها بستگی دارد. مجموع مؤلفه‌ها باید بیشتر از ۷۰ درصد واریانس کل داده‌ها را شامل شود. همچنین مؤلفه‌های تک متغیری از اهمیت کمتری برخوردار هستند و تا آنجا که ممکن است، نباید مورد استفاده قرار گیرند. در انجام تحلیل مؤلفه‌های اصلی، ابتدا باید از این مسئله اطمینان حاصل شود که آیا تعداد داده‌های مورد نظر مناسب هستند یا خیر. بدین منظور از شاخص KMO و آزمون بارتلت استفاده می‌شود. شاخص KMO، شاخصی از کیفیت نمونه‌گیری که کوچک بودن همبستگی جزئی بین متغیرها را بررسی می‌کند و از این طریق مشخص می‌سازد آیا واریانس متغیرهای تحقیق، تحت تأثیر واریانس مشترک برخی عامل‌های پنهانی و اساسی است یا خیر. این شاخص در دامنه صفر تا یک قرار دارد. اگر مقدار شاخص نزدیک به یک باشد، داده‌های مورد نظر برای تحلیل عاملی مناسب هستند و در غیر این صورت (معمولاً کمتر از ۰/۶) نتایج تحلیل عاملی برای داده‌های مورد نظر چندان مناسب نمی‌باشد. مقادیر محاسبه شده KMO برابر ۰/۷۴ می‌باشد که تجزیه عاملی را در رده مناسب قرار می‌دهد. مطالعات آماری با استفاده از نرم افزارهای SPSS و EXCEL در محیط ویندوز انجام شد.

نتایج و بحث

در جدول ۳ مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک دشت بسطام آورده شده است. pH خاک یکی از عوامل بسیار مهم کنترل کننده تعادل ترکیبات شیمیایی موجود در خاک می‌باشد. تحرک و میزان دسترسی زیستی بسیاری از عناصر در خاک توسط این پارامتر کنترل می‌شود (Gardiner and Miller, 2004). pH نمونه‌های خاک دشت بسطام از ۷/۹ تا ۸/۴ تغییر می‌کند (با انحراف معیار ۰/۱) که نشان می‌دهد خاک این منطقه از نوع قلیایی (pH > ۷) است. قلیایی بودن نمونه‌های خاک می‌تواند با کاربرد آهک در کشاورزی برای اصلاح خاک در ارتباط باشد. زمین‌شناسی منطقه،

رخنمون وسیع سازندهای آهکی و آب و هوای خشک منطقه نیز می‌تواند بر قلیایی بودن خاک منطقه مؤثر باشد. ظرفیت تبادل کاتیونی عبارت است از حداکثر مقدار کاتیونی که وزن معینی از خاک قادر است در خود جذب یا نگهداری نماید. این پارامتر از خصوصیات مهم خاک می‌باشد که بر میزان زیست‌فراهمی (Bioavailability) و زیست-دسترس‌پذیری (Bioaccessibility) عناصر جزئی خاک تأثیرگذار است. به طور کلی با افزایش کلوئیدهای آلی و معدنی (به ویژه رس‌ها) در خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی افزایش می‌یابد و مواد آلی نسبت به ذرات رسی قدرت تبادل بیشتری را فراهم می‌کنند (Brady and Weil, 2002). همچنین خاک‌های با pH قلیایی، ظرفیت تبادل کاتیونی بیشتری نسبت به خاک‌های اسیدی دارند. بنابراین هرچه میزان ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بیشتر باشد احتمال حضور عناصر بالقوه سمی کاتیونی و احتمال خطر آلودگی خاک نیز بیشتر خواهد بود. ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌های خاک مورد مطالعه بین ۳/۹ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم تا ۱۶/۱ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم (انحراف معیار ۳/۶) تغییر می‌کند و میانگین آن ۱۰/۴ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم می‌باشد. با توجه به رده‌بندی متسون (Metson, 1957)، مقادیر ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه‌ها در رده کم تا متوسط (به ترتیب ۶ تا ۱۲ و ۱۲ تا ۲۵) قرار می‌گیرد. در خاک‌های کشاورزی بسطام همبستگی مثبت قوی ($R^2 = 0.9$) میان مقدار ماده آلی خاک با میزان ظرفیت تبادل کاتیونی وجود دارد (شکل ۳)، به نحوی که بیشترین مقدار اندازه‌گیری شده این پارامتر ($16/1 \text{ meq}100\text{g}^{-1}$) مربوط به نمونه ۷ است که دارای بیشترین مقدار ماده آلی (۲/۶ درصد) است. کمترین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی ($3/9 \text{ meq}100\text{g}^{-1}$) مربوط به نمونه ۱۱ است که مقدار ماده آلی آن حدود ۱/۳ درصد است. از نظر رابطه غلظت عناصر بالقوه سمی با مقدار CEC در نمونه‌های خاک مورد مطالعه دشت بسطام، غلظت این عناصر در نمونه ۷ که بیشترین مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی را دارد بیشتر می‌باشد. کلسیت (CaCO_3) فراوان‌ترین کربنات موجود در خاک است. خاک‌های غنی از کلسیت از هوازدگی سنگ‌های مادر کربناتی خصوصاً سنگ آهک ایجاد می‌شوند. وجود

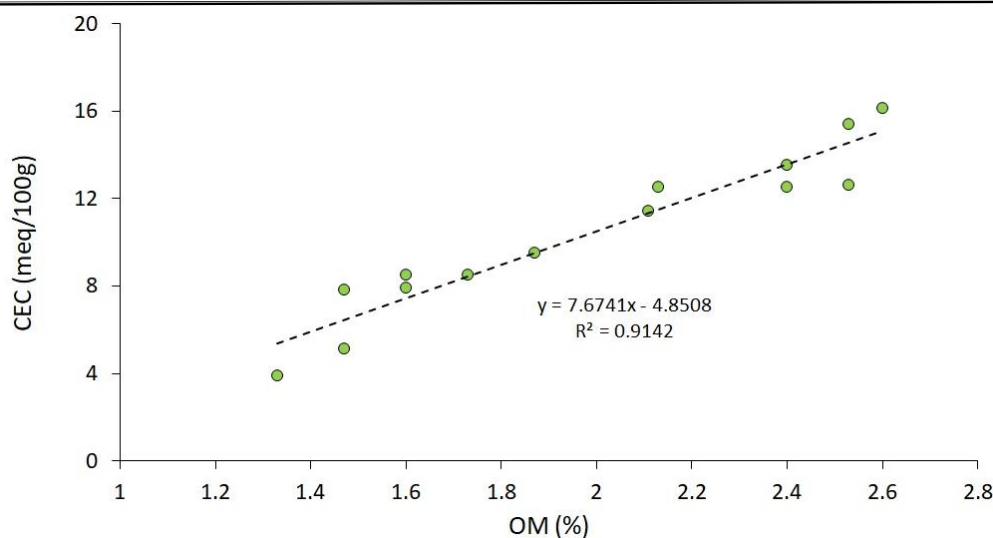
حداقل مقدار کربنات (CaCO_3) نمونه‌های خاک دشت بسطام ۳۵ و حداکثر آن ۴۹ درصد می‌باشد و مقدار میانگین آن 42.5 ± 4 درصد است. با توجه به نتایج به دست آمده، خاک‌های مورد مطالعه در گروه خاک‌های آهکی (Calcerous) ($\text{CaCO}_3 > 15\%$) قرار دارند (Kishchuk, 2000).

کربنات در خاک از طریق اثرگذاری بر مقدار pH و ساختمان خاک، حاصلخیزی خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. کربنات موجود در خاک به دلیل خاصیت بافری، مقدار pH خاک را در محدوده ۸ ثابت نگاه می‌دارد. ذرات کربنات خاک از نظر اندازه از حد رس تا سیلت متغیر بوده و بافت خاک را تعیین می‌نمایند (Brady and Weil, 2002).

جدول ۳- پارامترهای فیزیکی-شیمیایی اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام (سال ۱۴۰۲).

Table 3. The values of physico-chemical parameters in the agricultural soil samples of the Bastam Plain (2023).

	pH	Carbotante (%)	OM (%)	CEC (meq/100g)
1	8.1	42.5	1.5	5.1
2	8.3	49.0	1.7	8.5
3	7.9	35.0	1.6	7.9
4	8.2	45.0	2.5	15.4
5	8.0	37.5	2.4	12.5
6	8.2	40.0	2.1	12.5
7	8.3	42.5	2.6	16.1
8	8.2	42.5	2.1	11.4
9	8.2	40.0	2.4	13.5
10	8.2	42.5	2.5	12.6
11	8.4	49.0	1.33	3.9
12	8.3	47.5	1.8	7.8
13	8.3	42.5	1.9	9.5
14	8.1	40.0	1.6	8.5
Min	7.9	35.0	1.3	3.9
Max	8.4	49.0	2.6	16.1
Mean	8.2	42.5	2.0	10.4



شکل ۳- همبستگی مثبت بین مقدار ماده آلی و ظرفیت تبادل کاتیونی در نمونه‌های خاک کشاورزی بسطام
Fig. 3. The positive correlation between OM and CEC values in agricultural soils of the Bastam area

آلی ۲-۲/۵ درصد است که آن‌ها را در رده متوسط جای می‌دهد. خاک‌های فقیر از ماده آلی با مقادیر کمتر از ۱/۵ درصد مربوط به ایستگاه‌های ۱، ۱۲ و ۱۱ می‌باشد. تغییرات مقدار ماده آلی در خاک محدوده مورد مطالعه به دلیل تفاوت در مقدار مصرف کودهای آلی در مزارع باشد.

ارزیابی غلظت عناصر بالقوه سمی در نمونه‌های خاک

در تمام نمونه‌های خاک آنالیز شده، غلظت عناصر نقره، اورانیوم و توریم از مقدار حد تشخیص دستگاه ICP-OES کمتر بوده (کمتر از ۰/۵ mg/kg برای نقره و کمتر از ۵ mg/kg برای اورانیوم و توریم) و مقدار غلظت کلسیم بیشتر از حد تشخیص دستگاه (۱۰ درصد) می‌باشد. در جدول ۴ مقادیر غلظت عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های خاک دشت بسطام در مقایسه با ترکیب میانگین خاک‌های جهانی و خاک‌های آهکی (Kabata-Pendias, 2011) به عنوان ماده مرجع ارائه شده است.

مواد آلی خاک یکی از اجزاء بسیار مهم آن است که بطور مستقیم و غیر مستقیم، تغذیه گیاه، رشد و تولید محصول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مواد آلی جزء ذرات کلوئیدی بوده و تا حد زیادی خواص فیزیکی و شیمیایی خاک مانند مقدار غلظت، تحرک و قابلیت دسترسی زیستی عناصر جزئی را کنترل می‌کنند. هرچه مقدار مواد آلی خاک بیشتر باشد قابلیت جذب عناصر جزئی بالقوه سمی (به ویژه مس) و در نتیجه تمرکز این عناصر در خاک افزایش خواهد یافت (Rattan et al., 2005). مواد آلی غالباً ۷۰-۳۰ درصد از کل ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) خاک را تشکیل می‌دهند. سطوح قابل دسترس در هوموس، جایگاه‌های تبادل کاتیونی زیادی دارد که عناصر ریزمغذی را برای استفاده گیاه نگهداری می‌نماید. علاوه براین، این ذرات آلاینده‌های عنصری را جذب نموده و از این طریق به پاکسازی محیط کمک می‌نماید (Carter, 2002). مقدار درصد ماده آلی (OM) در نمونه‌های خاک منطقه مورد مطالعه از ۱/۳ تا ۲/۶ (انحراف معیار ۰/۵) درصد متغیر است و میانگین آن ۲ درصد است. بیشترین مقدار ماده آلی در ایستگاه ۷ مشاهده می‌شود که احتمالاً ناشی از کاربرد کودهای حیوانی در منطقه است. در ایستگاه‌های ۴، ۱۰، ۵، ۹، ۶ و ۸ مقدار ماده

جدول ۴- غلظت عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام (مقادیر بر حسب mg/kg وزن خشک).

Table 4. The concentration of elements in the agricultural soils of the Bastam Plain (values in mg/kg/dw).

	Pb	Zn	Cd	Co	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	As	Fe	Ba	Sb	V	Sr	Al	Ti	Zr
1	9	75	0.27	13.1	27	504	85	38	22.2	4.6	30640	279	0.93	86	390	55238	3769	96
2	9	75	0.26	13.6	32	514	82	40	17.1	4.8	31256	291	0.91	88	392	55692	3831	96
3	12	73	0.29	13.5	25	493	78	38	9.5	7	30500	283	0.95	86	397	54318	3651	94
4	11	78	0.26	12.5	55	519	71	34	28.1	4.8	31619	283	1.03	78	381	50126	3783	92
5	12	82	0.22	14.0	33	548	85	40	8.2	9.4	32990	310	0.93	89	453	58020	4043	98
6	13	81	0.27	13.2	41	522	83	37	11.8	5.3	31260	289	0.95	85	425	56061	3817	94
7	10	81	0.24	14.3	28	561	93	41	14.6	7.5	32717	308	0.96	92	414	59615	4079	99
8	10	68	0.23	13.1	25	503	91	37	26.8	4.8	29725	292	0.89	83	410	52946	3722	95
9	17	74	0.25	13.4	33	502	78	36	24.2	9.1	30520	286	1.00	80	399	51801	3885	94
10	16	77	0.24	13.5	53	526	74	37	20.2	5.5	31693	303	1.01	85	427	55550	3985	93
11	11	84	0.26	13.7	107	546	78	36	28.5	3.8	32171	292	0.96	81	432	53069	4013	97
12	12	75	0.24	13.0	29	508	78	38	15.6	5.5	30691	288	1.01	85	399	55535	3922	103
13	10	69	0.27	12.9	23	493	92	36	19.7	5.2	29796	288	0.90	78	382	49167	3680	93
14	16	81	0.27	14.1	27	526	92	40	12.7	4.8	31896	299	1.00	91	410	58293	3893	100
WSA*	27	70	0.41	11.3	38.9	488	59.5	29	1.1	6.83	32000	460	0.67	129	175	67000	7038	267
Calcareous soils*	26	100	0.62	12	23	445	83	34	1.5	-	-	520	-	115	195	-	-	-
National standards	75	500	5	50	200		2 (Cr ⁶⁺), 110 (Cr ³⁺)	110	20	40	-	600	10	200	-	-	-	-

*World Soil Average; Kabata-Pendias, 2011.

میانگین غلظت عناصر آلومینیم، آرسنیک، باریم، کادمیم، کبالت، کروم، مس، آهن، منگنز، مولیبدن، نیکل، سرب، آنتیموان، اسکاندیم، استرانسیم، تیتانیم، وانادیم، روی و زیرکنیم به ترتیب ۵۴۶۷۳، ۶، ۲۹۲، ۰/۳، ۱۳، ۸۳، ۳۸، ۳۱۲۴۸، ۵۱۹، ۱۹، ۳۸، ۱۲، ۱، ۱۰، ۴۰۸، ۳۸۶۲، ۸۵، ۷۷ و ۹۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک است. میانگین غلظت عناصر آلومینیم، باریم، کادمیم، مس، آهن، سرب، اسکاندیم، تیتانیم، وانادیم و زیرکنیم کمتر از مقدار این عناصر در ترکیب میانگین خاک-های جهانی، و میانگین غلظت سایر عناصر (به ویژه مولیبدن و استرانسیم) در نمونه‌های خاک بیشتر از غلظت این عناصر در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی و خاک‌های آهکی است. میانگین غلظت مس و منگنز در نمونه‌های خاک مورد مطالعه، بیشتر از خاک‌های آهکی است. همچنین غلظت عناصر آرسنیک، مس، و آهن در برخی نمونه‌های مورد مطالعه بیشتر از مقدار آن‌ها در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی، غلظت عناصر کروم، مولیبدن، نیکل، آنتیموان، روی، و منگنز در همه نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام بیشتر از مقدار آن‌ها در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی، و غلظت عناصر کادمیم، سرب، و وانادیم در همه نمونه‌های مورد مطالعه کمتر از مقدار آن‌ها در ترکیب میانگین خاک‌های جهانی و خاک‌های آهکی است. حداقل و حداکثر غلظت عناصر مولیبدن در نمونه‌ها بین ۸/۲ و ۲۵/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم متغیر است. با در نظر گرفتن مقدار مولیبدن در خاک‌های متوسط جهانی و خاک‌های آهکی، کلیه نمونه‌های خاک منطقه در وضعیت نامطلوبی قرار دارند. منشأ احتمالی مولیبدن زمین‌شناسی منطقه و حضور واحدهای شیلی است. از سوی دیگر، از آنجا که کودهای حیوانی و آفت‌کش‌های شیمیایی یکی از منابع اصلی آلودگی خاک به عناصر بالقوه سمی هستند (Carbonell- Barrachina et al., 1998; Peryea, 1998) به نظر می‌رسد مصرف این فرآورده‌ها در فعالیت‌های زراعی تا حدی موجب افزایش غلظت این عناصر در خاک‌های کشاورزی شده است. در مقایسه با استاندارد خاک‌های کشاورزی ایران (Organization of

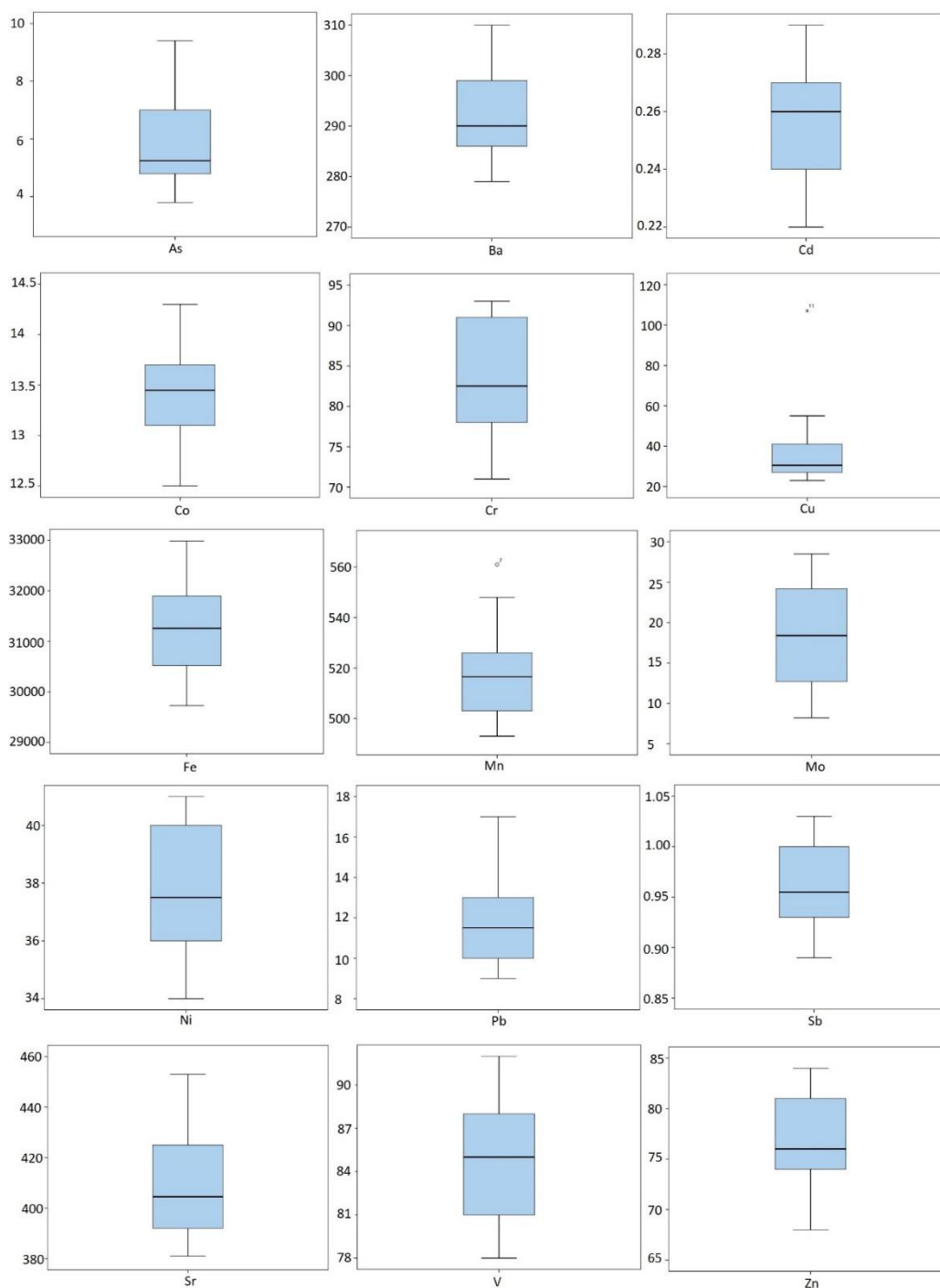
Environmental Protection, 2013)، غلظت عناصر مورد مطالعه در خاک کشاورزی بسطام در محدوده مجاز قرار دارد. با توجه به نمودار جعبه‌ای عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام (شکل ۴)، از میان عناصر مورد بررسی، فقط عنصر مس دارای مقادیر خارج از رده می‌باشد. در مورد عناصر آهن، سرب و مولیبدن خط میانه (چهارک دوم) دقیقاً در وسط جعبه قرار گرفته است، که نشان می‌دهد مقدار میانه، میانگین و مد دقیقاً با هم برابرند و بنابراین، این سه عنصر دارای توزیع نرمال‌تری نسبت به سایر عناصر می‌باشند. عناصر باریم، آرسنیک، کروم، مس، نیکل، آنتیموان و روی به سمت مقادیر کمتر و عناصر وانادیم و کادمیم به سمت مقادیر بیشتر انحراف دارند. با توجه به یکسان بودن منبع آلودگی انسانزاد در منطقه (فعالیت کشاورزی) این مشاهده را می‌توان با تفاوت ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی خاک در ایستگاه‌های مختلف و یا مقادیر متفاوت استفاده از کود و آفت-کش در ایستگاه‌های متفاوت توجیه نمود.

ارزیابی کمی آلودگی خاک‌های کشاورزی دشت بسطام

عناصر مورد استفاده در محاسبه شاخص‌های آلودگی شامل عناصر کادمیم، آنتیموان، استرانسیم، منگنز، آهن، نیکل، کبالت، مس، باریم، وانادیم، کروم، سرب، روی، آرسنیک و مولیبدن می‌باشند. انتخاب عناصر مذکور بر پایه استانداردهای بین‌المللی آلودگی خاک به ویژه تعریف آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده از آلاینده‌های اولویت‌دار (USEPA, 2014) بوده است.

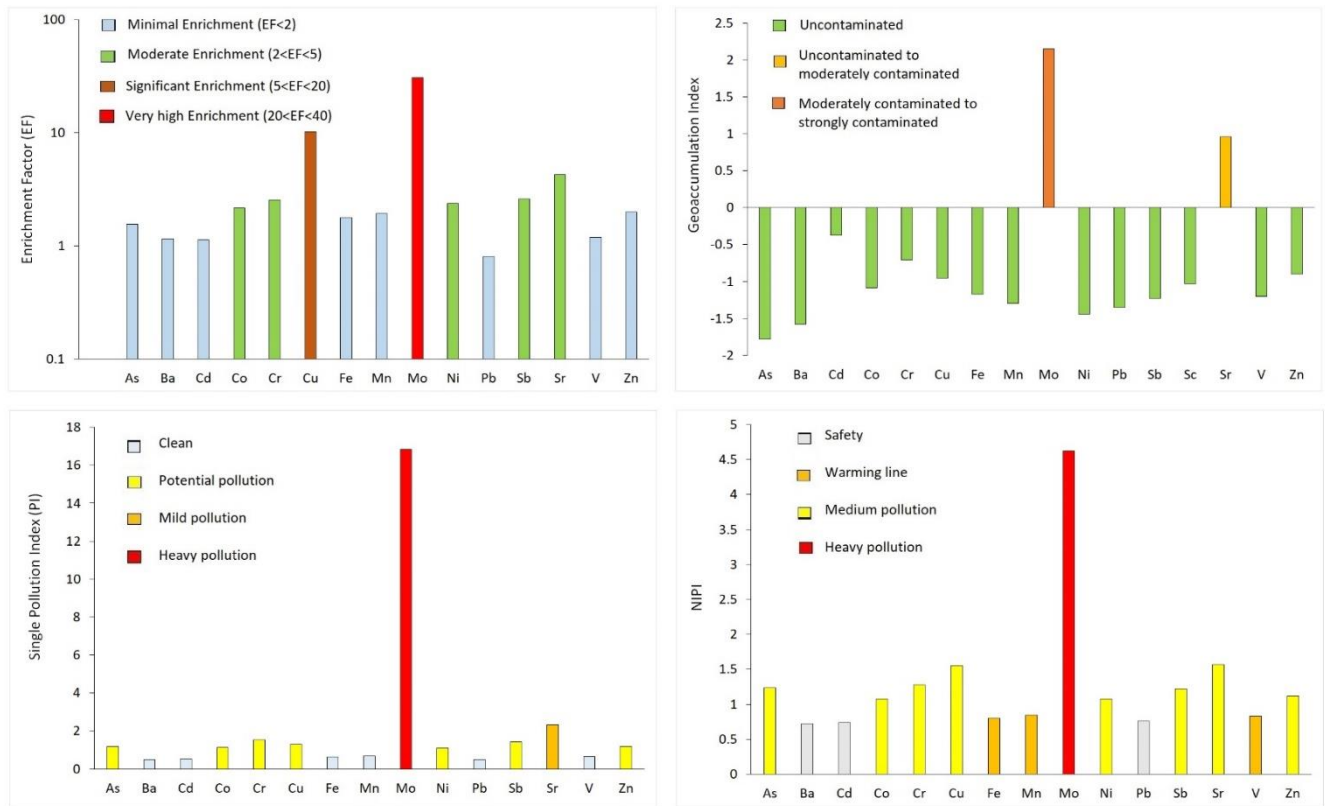
ضرایب آلودگی منفرد

میانگین ضرایب غنی‌شدگی، زمین‌انباشت، شاخص آلودگی تک-عاملی، و شاخص آلودگی یکپارچه نمره عناصر بالقوه سمی در خاک کشاورزی دشت بسطام در شکل ۵ ارائه شده است.



شکل ۴- نمودار جعبه‌ای غلظت عناصر (بر حسب mg/kg) در خاک‌های کشاورزی دشت بسطام (سال ۱۴۰۲)

Fig. 4. The box plots of elements concentration (in mg/kg) in the agricultural soils of the Bastam Plain (2023)



شکل ۵- مقادیر میانگین ضرایب غنی‌شدگی، زمین‌انباشت، شاخص آلودگی تک‌عاملی و شاخص آلودگی یکپارچه نمره برای عناصر مورد مطالعه در خاک کشاورزی دشت بسطام.

Fig. 5. The average values of enrichment factor, geoaccumulation index, single factor pollution index, and the Nemerow Integrated Pollution Index for the studied elements in the agricultural soils of the Bastam Plain.

این که مقدار EF بیشتر از ۲ نشانگر غنی‌شدگی انسان‌زاد است (Sutherland, 2000)، بخشی از تمرکز مولیبدن، مس، استرانسیم، آنتیموان، کروم، نیکل و کبالت در نمونه‌های مورد مطالعه احتمالاً از منشأ انسانی حاصل شده است. با توجه به شکل ۵-b، و بر مبنای رده-بندی مولر (Müller, 1969)، نمونه‌های خاک نسبت به مولیبدن در رده آلودگی متوسط تا شدید ($2 < I_{geo} \leq 3$) و نسبت به استرانسیم در رده غیرآلوده تا آلودگی متوسط ($1 < I_{geo} \leq 2$) قرار دارند ولی نسبت به سایر عناصر در رده غیرآلوده ($I_{geo} \leq 0$) جای می‌گیرند. بر مبنای نتایج حاصل از محاسبه شاخص آلودگی تک‌عاملی (شکل ۵-c)، خاک‌های کشاورزی دشت بسطام نسبت به عنصر مولیبدن به شدت آلوده ($PI \geq 5$)، نسبت به استرانسیم دارای آلودگی ملایم ($2 < PI < 3$)، نسبت به

روند تغییرات ضریب غنی‌شدگی عناصر مورد مطالعه به شرح زیر می‌باشد (شکل ۵-a):

Mo (30.7) > Cu (10.2) > Sr (4.2) > Sb (2.6) > Cr (2.5) > Ni (2.4) > Co (2.2) > Zn (2) > Mn (1.9) > Fe (1.8) > As (1.6) > V, Ba (1.2) > Cd (1.1) > Pb (0.8)

بر مبنای رده‌بندی ساترلند (Sutherland, 2000) برای ضریب غنی‌شدگی، خاک منطقه نسبت به عناصر روی، منگنز، آهن، آرسنیک، وانادیم، باریوم، کبالت، سرب، نیکل، مس، کروم، کادمیم، و روی فاقد غنی‌شدگی یا غنی‌شدگی کم ($EF < 2$)، نسبت به استرانسیم، آنتیموان، کروم، نیکل و کبالت دارای غنی‌شدگی متوسط ($2 < EF < 5$)، نسبت به مس دارای غنی‌شدگی قابل ملاحظه ($5 < EF < 20$)، و نسبت به عنصر مولیبدن دارای غنی‌شدگی بسیار زیاد ($20 < EF < 40$) است. با توجه به

نیکل و کبالت در رده خطر قابل توجه، و نسبت به مس در رده خطر متوسط قرار دارند. محاسبه شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه نشان داد که در همه ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک کشاورزی، مقدار ریسک کم بوده ($PERI < 150$) و تهدید جدی برای محیط زیست محسوب نمی‌شود. نقشه پراکنش مکانی شاخص خطر اکولوژیکی بالقوه عناصر سمی در خاک کشاورزی منطقه مورد مطالعه در شکل ۶-۷ نمایش داده شده است. با توجه به اینکه محدوده مورد مطالعه سازندهای مختلف زمین‌شناسی را دربر نمی‌گیرد، علت متغیر بودن مقادیر این شاخص در ایستگاه‌های مختلف نمونه‌برداری، احتمالاً ناشی از تفاوت میزان مصرف انواع کودها و آفت‌کش‌ها و یا تفاوت ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی خاک است.

ارزیابی خطر سلامتی عناصر بالقوه سمی

خطر غیر سرطان‌زایی (HI) عناصر بالقوه سمی در بزرگسالان و کودکان به تفکیک ایستگاه‌های نمونه‌برداری از خاک دشت بسطام محاسبه شد (جدول ۵). خطر سلامتی غیرسرطان‌زایی در مورد همه عناصر بالقوه سمی در همه ایستگاه‌های مورد بررسی در حد مجاز ($HQ < 1$) قرار داشته و از این نظر خطری ساکنین (کودکان و بزرگسالان) این منطقه را تهدید نمی‌کند. بر مبنای محاسبه مقادیر شاخص خطر (HI)، قرارگیری در معرض عناصر سمی در خاک از طریق مسیر بلع برای گروه کودکان می‌تواند با خطر غیرسرطان‌زایی همراه باشد. در جدول ۶ میانگین خطر سرطان‌زایی و مجموع خطر سرطان‌زایی (TCR) ناشی از تماس با عناصر بالقوه سمی در بزرگسالان و کودکان ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که احتمالاً خطر سرطان‌زایی ناشی از تماس با آرسنیک و کروم از مسیر بلع کودکان را تهدید می‌کند. با توجه به این که در این مطالعه کروم کل (Cr^{3+}) و Cr^{6+} بررسی شده است و در نظر داشتن این نکته که کروم شش ظرفیتی خاصیت سرطان‌زایی دارد، این نتیجه‌گیری با عدم قطعیت مواجه است. در مورد سایر عناصر خطری متوجه کودکان و بزرگسالان نیست.

آرسنیک، کبالت، کروم، نیکل، مس، آنتیموان و روی دارای آلودگی بالقوه ($1 < PI < 2$)، و نسبت به سایر عناصر غیرآلوده ($PI < 1$) می‌باشند. میانگین شاخص آلودگی یکپارچه نمره برای عناصر بالقوه سمی در خاک کشاورزی دشت بسطام در شکل ۵-d ارائه شده است. خاک کشاورزی دشت بسطام از نظر عنصر مولیبدن در سطح آلودگی شدید ($NIPI > 3$) قرار دارند. نمونه‌های برداشت شده نسبت به مس، آرسنیک، کبالت، کروم، نیکل، آنتیموان، استرانسیم و روی در حد آلودگی کم ($1 < NIPI < 2$)، نسبت به آهن، منگنز و وانادیم در رده هشدار آلودگی ($0.7 < NIPI \leq 1$) و نسبت به سایر عناصر در رده غیرآلوده ($NIPI < 0.7$) قرار می‌گیرند.

رده‌بندی آلودگی خاک‌های دشت بسطام بر اساس ضرایب یکپارچه

نقشه پراکنش مکانی شاخص آلودگی یکپارچه عناصر بالقوه سمی در خاک کشاورزی دشت بسطام در شکل ۶-a ارائه شده است. بر مبنای شاخص آلودگی ترکیبی، نمونه‌های خاک‌های دشت بسطام در رده آلودگی متوسط قرار دارند. بر مبنای محاسبات به عمل آمده، مقدار شاخص بار آلودگی در کلیه نمونه‌های خاک کشاورزی برداشت شده از دشت بسطام بزرگتر از یک ($PLI > 1$) است که نشان‌دهنده آلودگی خاک این منطقه با عناصر بالقوه سمی می‌باشد. میزان آلودگی در نمونه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ نشان‌دهنده آلودگی متوسط تا زیاد ($3 < PLI \leq 4$) می‌باشد. مناطق ۲، ۴، ۵، ۶، ۷، ۱۲ و ۱۴ در رده آلودگی متوسط قرار دارند. مناطق ۱، ۳، ۸ و ۱۳ فاقد آلودگی تا آلودگی متوسط ($1 < PLI \leq 2$) هستند. نقشه پراکنش مکانی شاخص بار آلودگی عناصر بالقوه سمی در خاک منطقه مورد مطالعه در شکل ۶-b نمایش داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار عامل خطر بوم‌شناختی (E^T) عناصر مورد مطالعه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

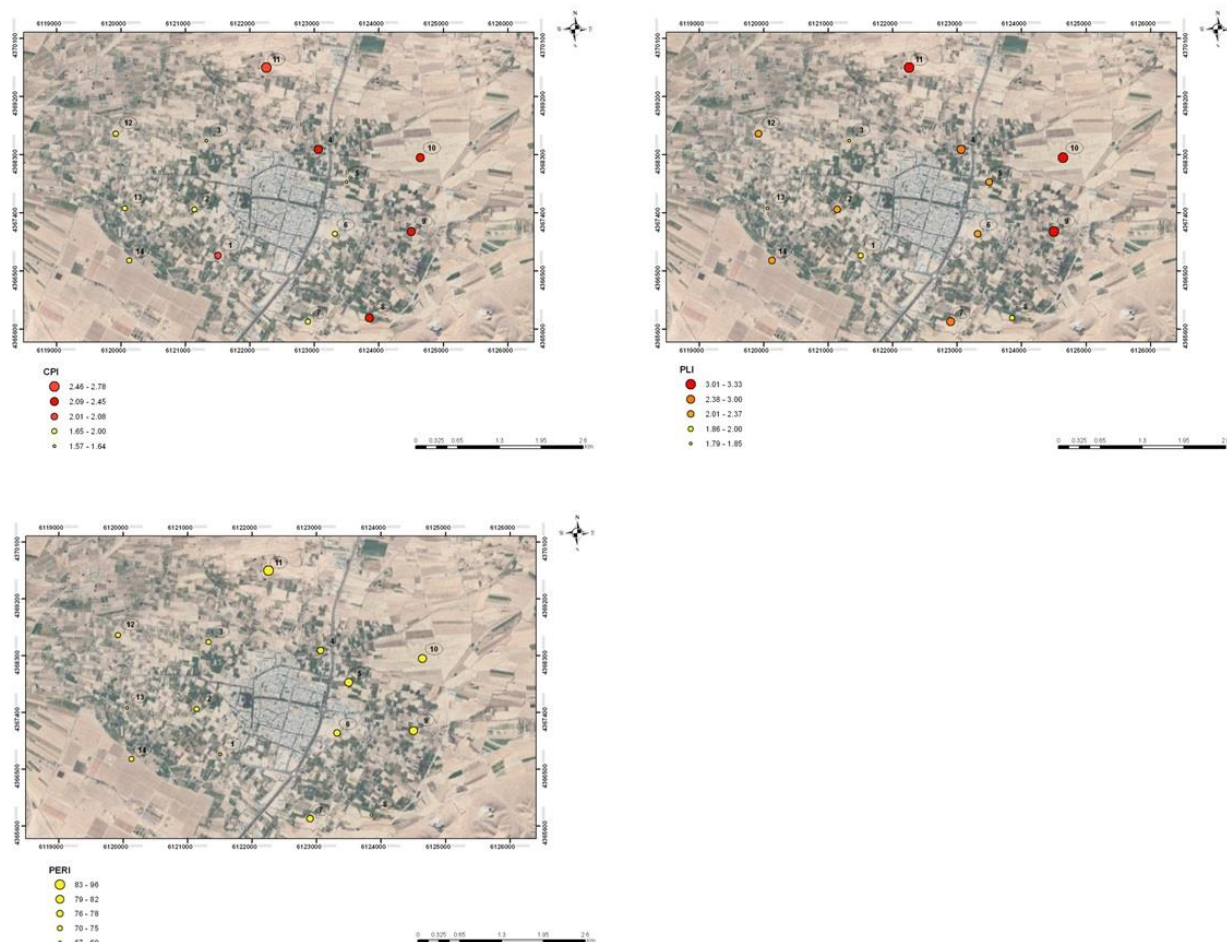
$$Cd (261.2) > Zn (153.2) > As (120.2) > Ni (91) > Co (83.1) > Cu (69.2)$$

با توجه به رده‌بندی مقدار عامل خطر بوم‌شناختی، خاک‌های مورد مطالعه نسبت به کادمیم در رده خطر زیاد، نسبت به روی، آرسنیک،

جدول ۵- خطر غیر سرطان‌زایی (HI و HQ) عناصر بالقوه سمی در بزرگسالان و کودکان در ایستگاه‌های نمونه‌برداری خاک دشت بسطام (سال ۱۴۰۲).

Table 5. The average values of non-carcinogenic risk (HQ and HI) of potentially toxic elements for children and adults age groups in the agricultural soils of the Bastam Plain (2023).

	Pb	Zn	Cd	Co	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	As	Fe	Ba	Sb	V	HI
Ingestion children	3.07E-01	3.27E-03	3.26E-03	8.58E-03	2.65E-02	4.74E-02	3.53E-01	2.41E-02	4.73E-02	2.50E-01	5.71E-01	1.87E-02	2.86E-03	1.20E-01	1.78E+00
Ingestion adults	3.29E-02	3.50E-04	3.49E-04	9.19E-04	2.27E-02	5.08E-03	3.78E-02	2.58E-03	5.07E-03	2.68E-02	6.12E-02	2.00E-03	3.06E-04	1.29E-02	2.11E-01
Inhalation children	3.41E-07	2.56E-08	2.55E-06	2.36E-04	2.07E-07	1.04E-03	1.04E-03	1.89E-07	4.63E-08	5.87E-06	4.47E-06	2.04E-04	2.24E-07	9.42E-07	2.53E-03
Inhalation adults	1.92E-07	1.44E-08	1.44E-06	1.33E-04	1.17E-07	5.85E-04	5.84E-04	1.06E-07	2.61E-08	3.31E-06	2.52E-06	1.15E-04	1.26E-07	5.31E-07	1.43E-03
Dermal contact children	8.18E-04	4.57E-05	9.13E-04	1.05E-05	2.47E-04	1.33E-04	9.89E-04	6.75E-05	1.33E-04	7.00E-04	1.40E-03	5.23E-05	8.00E-05	3.37E-04	5.92E-03
Dermal contact adults	1.25E-04	6.98E-06	1.39E-04	4.58E-06	3.77E-05	2.03E-05	1.51E-04	1.03E-05	2.02E-06	1.07E-04	2.13E-04	7.99E-06	1.22E-05	5.15E-05	8.35E-04



شکل ۶- شدت آلودگی خاک کشاورزی دشت بسطام با توجه به ضرایب آلودگی یکپارچه

Fig. 6. The pollution level of the agricultural soils of the Bastam Plain on the basis of the integrated environmental indices

جدول ۶- میانگین مقادیر خطر سرطان‌زایی (CR) و مجموع خطر سرطان‌زایی (TCR) عناصر بالقوه سمی در بزرگسالان و کودکان در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام

Table 6. The average values of carcinogenic risk (CR) and total carcinogenic risk (TCR) of potentially toxic elements for children and adults age groups in the agricultural soils of the Bastam Plain

	Ingestion (children)	Ingestion (adults)	Inhalation (children)	Inhalation (adults)	Dermal contact (children)	Dermal contact (adults)	TCR
As Carcinogenic	1.12E-04	1.20E-05	8.86E-09	4.99E-09	7.68E-07	1.17E-07	1.25E-04
Cd Carcinogenic	4.84E-06	1.33E-07	1.56E-10	8.77E-11	3.47E-09	5.3E-10	4.98E-06
Cr Carcinogenic	5.30E-04	5.68E-05	3.95E-07	2.22E-07	5.93E-06	9.06E-07	5.94E-04
Ni Carcinogenic	4.10E-06	4.39E-07	3.06E-09	1.72E-09	5.74E-05	8.76E-06	7.07E-05
Pb Carcinogenic	1.30E-06	1.40E-07	1.02E-11	5.75E-12	3.65E-09	5.58E-10	1.45E-06

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تحلیل همبستگی (Correlation analysis)

برای محاسبه ضرایب همبستگی میان عناصر مورد بررسی از روش پیرسون در دو سطح اطمینان ۰/۰۱ و ۰/۰۵ استفاده شد. نتایج مربوط به این آنالیز به صورت ماتریس ضرایب همبستگی و سطح معنی‌دار بودن آن‌ها در جدول ۷ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که آرسنیک بیشترین ضریب همبستگی را به ترتیب با فسفر ($r=0/68$) و سرب ($r=0/61$) دارد، بنابراین احتمالاً بخشی از آرسنیک و سرب از کاربرد کودهای فسفاته ناشی شده است. همراهی سرب با کودهای فسفاتی، ناشی از تشابه شعاع یونی سرب با شعاع یونی کلسیم موجود در ساختار آپاتیت است که به جایگزینی یونی این عنصر منجر می‌شود (Kabata-Pendias, 2011). همبستگی مثبت و معناداری میان آلومینیم با عناصر وانادیم ($r=0/9$)، نیکل ($r=0/85$)، کبالت ($r=0/74$)، منگنز ($r=0/7$)، آهن ($r=0/66$) و باریوم ($r=0/63$) وجود دارد. دلیل این همراهی را می‌توان به جانشینی این عناصر در ساختار کانی‌های سیلیکاتی رسی و یا جذب سطحی آن‌ها روی کانی‌های رسی نسبت داد. برای مثال حضور عناصر نیکل و وانادیم به صورت جانشینی در ساختار رس‌ها به اثبات رسیده است (Ma and Hooda, 2011). همچنین کاتیون‌های فلزی به علت بار منفی موجود در سطح رس‌ها، جذب این ترکیبات می‌شوند. در اثر تغییر شرایط محیطی مانند pH، عناصر جذب سطحی شده می‌توانند از سطح رس جدا شده و وارد محلول‌های منفذی شوند و از این طریق زیست‌فراهمی عناصر افزایش می‌یابد.

همبستگی مثبت و قوی میان آهن و منگنز با کبالت ($r=0/66$) و $r=0/67$ و روی ($r=0/91$ و $r=0/94$) نشان دهنده نقش مهم اکسیدهای آهن و منگنز در جذب عناصر کبالت و روی در خاک دشت بسطام می‌باشد. این اکسیدها به دلیل بار منفی در ساختار خود جایگاه مناسبی برای جذب کاتیون‌های فلزی مهیا می‌کنند. نیکل با وانادیم همبستگی بالایی دارد ($r=0/97$) که نشان دهنده منشأ مشترک این دو عنصر در

خاک منطقه مورد مطالعه است. در نمونه‌های خاک بسطام همبستگی مثبتی ($r > 0/5$) میان مس با آنتیموان و فسفر مشاهده می‌شود که نشان دهنده منشأ احتمالی کشاورزی برای عناصر مس و آنتیموان است. همینطور همبستگی معناداری میان کبالت با نیکل، وانادیم، باریوم و استرانسیم (به ترتیب $r=0/66$ ، $r=0/75$ ، $r=0/70$ و $r=0/64$) مشاهده می‌شود که نشانگر منشأ مشابه این عناصر در خاک منطقه است. ضریب همبستگی بالای باریوم با استرانسیم ($r=0/796$) نیز نشان می‌دهد که این دو عنصر تحت شرایط موجود در خاک منطقه رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند.

جدول ۷- ماتریس ضرایب همبستگی پیرسون غلظت عناصر در خاک کشاورزی دشت بسطام

Table 7. The correlation coefficient matrix of elements in agricultural soils of the Bastam Plain

	As	Cu	Al	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	V	Zn	Ba	S
As	1																
Cu	0.277	1															
Al	0.140	0.174	1														
Cd	-0.300	-0.310	-0.168	1													
Co	-0.048	0.015	0.742**	-0.154	1												
Cr	-0.329	-	0.379	0.022	0.317	1											
Fe	0.192	0.571*	0.662**	-0.298	0.670*	0.013	1										
M	0.255	0.528	0.700**	-0.407	0.660*	0.110	0.963*	1									
Mo	-0.420	0.116	-	-0.130	-0.419	0.350	-0.231	-0.167	1								
Ni	-0.220	-0.215	0.852**	-0.139	0.662*	0.519*	0.365	0.383	-	1							
P	0.682*	0.634*	0.037	-0.137	0.007	-0.365	0.323	0.278	-0.037	-0.307	1						
Pb	0.611*	0.408	0.140	-0.041	0.172	-0.353	0.198	0.118	-0.249	-0.159	0.347	1					
Sb	0.351	0.614*	0.064	-0.085	-0.001	-	0.404	0.313	0.141	-0.198	0.133	0.597	1				
V	-0.246	-0.120	0.905**	-0.063	0.752*	0.463	0.478	0.486	-	0.971*	-	-	-	1			
Zn	0.130	0.575*	0.588*	-0.133	0.576*	-0.013	0.947*	0.913*	-0.184	0.228	0.392	0.218	0.370	0.36	1		
Ba	0.329	0.134	0.637*	-	0.709*	0.371	0.657*	0.756*	-0.282	0.458	0.185	0.154	-	0.47	0.525	1	
Sr	0.492	0.284	0.553*	-0.484	0.646*	0.086	0.619*	0.701*	-0.251	0.249	0.421	0.418	0.070	0.33	0.624	0.796*	1

* . Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

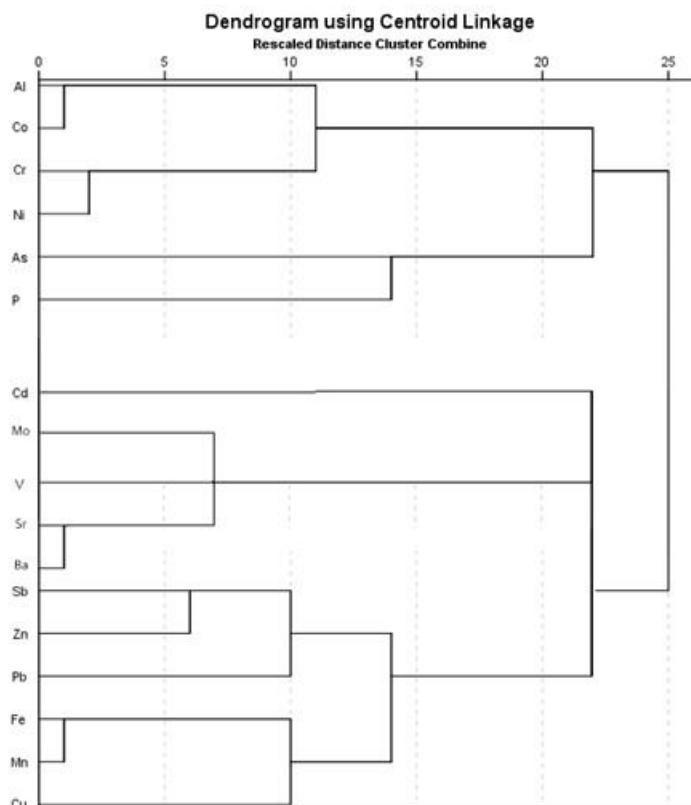
** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

تحلیل خوشه‌ای (Cluster analysis, CA)

گروه اول: این گروه از سه زیر گروه تشکیل شده است:

- زیر گروه Fe, Mn, Cu با ارتباط بسیار قوی و Pb, Zn, Sb که با ارتباط ضعیف‌تر نسبت به آن‌ها قرار دارد.
- زیر گروه Ba, Sr, V, Mo
- زیر گروه Cd

نتایج آنالیز خوشه‌ای عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز خوشه‌ای، گروه‌های زیر قابل تفکیک می‌باشند:



شکل ۷- نمودار تحلیل خوشه‌ای عناصر بالقوه سمی در خاک کشاورزی دشت بسطام

Fig. 7. The cluster analysis diagram of the potentially toxic elements in the agricultural soils of the Bastam Plain

گروه دوم: این گروه از دو زیر گروه تشکیل شده است:

- زیر گروه As, P
- زیر گروه Al, Ni, Cr, Co

این گروه‌بندی‌ها نشانگر همبستگی ژئوشیمیایی میان عناصر و منشأ مشترک آن‌ها است. قرارگیری عناصر مس، آنتیموان، سرب و روی با آهن و منگنز در گروه اول بیانگر رفتار مشابه عناصر در محیط خاک

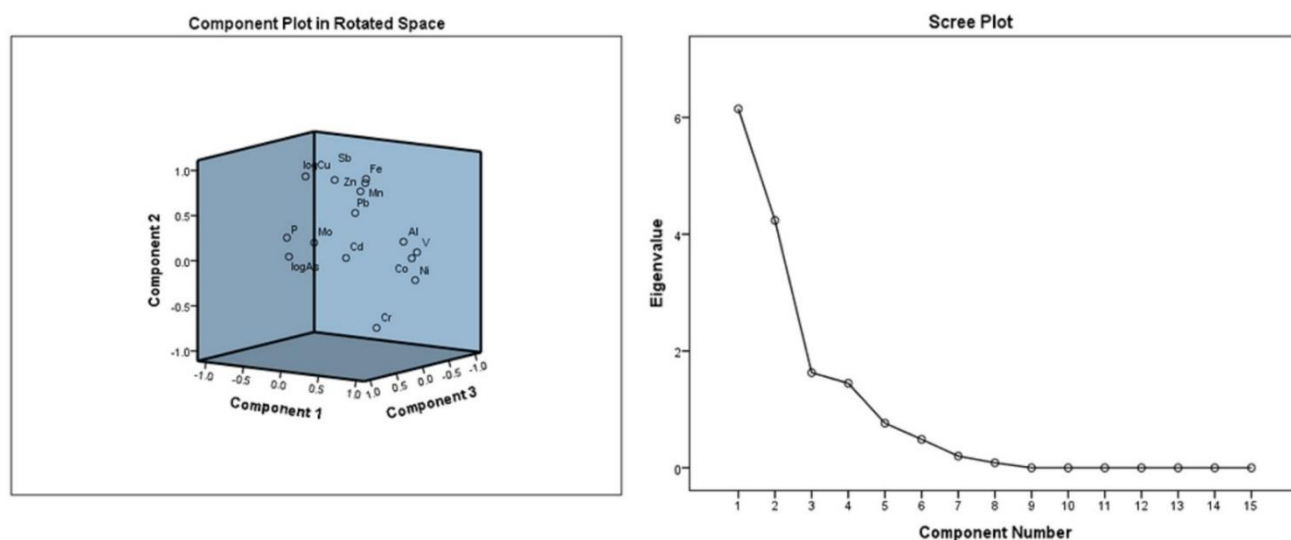
سطحی منطقه است که با قابلیت جذب کاتیون‌های فلزی در سطح اکسی-هیدروکسیدهای خاک توجه‌پذیر می‌باشد. قرارگیری آرسنیک با فسفر در یک زیرشاخه نیز احتمالاً نشانگر نقش مصرف کودهای شیمیایی فسفاتی در خاک زراعی این منطقه در تمرکز آرسنیک در خاک می‌باشد. همراهی عناصر آلومینیم با نیکل، کبالت و کروم با جانشینی این عناصر در ساختار کانی‌های رسی و یا پدیده جذب

- عامل شماره یک: این عامل شامل متغیرهای Cu, Mo, Pb, Sb, Zn, Ba, Sr, V, Fe, Mn می‌باشد.
- عامل شماره دو: این عامل نشان‌دهنده روابط مثبتی از عناصر Al, Ni, Co, Cr می‌باشد.
- عامل شماره سه: این عامل از عناصر P و As تشکیل شده است.
- عامل شماره چهار: این عامل از عنصر Cd تشکیل یافته است. بنابراین ۴ عامل در آلودگی خاک‌های کشاورزی منطقه مورد مطالعه به عناصر بالقوه سمی دخالت داشته‌اند. در عامل اول عناصر مس، مولیبدن، باریم، استرانسیم، وانادیم، آنتیموان، سرب و روی با آهن و منگنز همبستگی بالایی نشان می‌دهند. این مساله نشان می‌دهد که احتمالاً این عناصر در خاک‌های کشاورزی دشت بسطام در پیوند با اکسیدهای آهن و منگنز موجود در خاک حضور دارند. در عامل دوم، همراهی عناصر آلومینیم، کبالت، کروم و نیکل نشان‌دهنده منشأ مشترک این عناصر در خاک‌های منطقه است. به نظر می‌رسد بخشی از فراوانی این عناصر دارای منشأ طبیعی بوده و نشان‌دهنده نقش سیلیکات‌ها در تمرکز این عناصر است. همراهی آرسنیک و فسفر در مؤلفه سوم نشان می‌دهد که استفاده از کودهای شیمیایی فسفات‌ها در فعالیت‌های زراعی منبع آلودگی خاک کشاورزی این منطقه به عنصر آرسنیک می‌باشد. مؤلفه چهارم مربوط به کادمیم است که قرارگیری این عنصر در یک گروه مجزا را می‌توان به غلظت کم این عنصر در نمونه‌ها و توزیع نسبتاً یکنواخت آن نسبت داد.

سطحی مرتبط است. قرارگیری کادمیم، مولیبدن، وانادیم، استرانسیم و باریم در یک زیرگروه نیز نشانگر منشأ مشترک احتمالی برای این عناصر است.

تحلیل مؤلفه‌های اصلی (Principle component analysis,) (PCA)

در آنالیز مؤلفه‌های اصلی عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام درصد واریانس و درصد تجمعی واریانس هر مؤلفه بطور جداگانه محاسبه شد و در نهایت چهار مؤلفه انتخاب شد (جدول ۸). درصد تجمعی واریانس بالای ۷۵ درصد از یک جامعه ژئوشیمیایی می‌تواند معرف تقریبی جامعه باشد. حال با در نظر گرفتن چهار مؤلفه با تقریب ۸۷/۹۳ درصد واریانس تجمعی، جامعه پوشش داده می‌شود که برای تجزیه و تحلیل مناسب به نظر می‌رسد. نمودار صخره‌ای (Scree plot) و نمودار بارگذاری مؤلفه‌ها در شکل ۸ ترسیم شده است. مقادیر ویژه بالای دومین شکست معتبر (مقادیر بالای یک) در نمودار صخره‌ای جهت انتخاب مؤلفه‌ها استفاده می‌شود. نتایج حاصل از ماتریس مؤلفه داده‌های نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام در جدول ۹ نشان داده شده است. با استفاده از جدول تحلیل مؤلفه اصلی، مقدار ضریب چرخش یافته ۰/۵+ اساس انتخاب هر متغیر در هر عامل است. لازم به ذکر است که اعداد مثبت رابطه معکوس با اعداد منفی خواهند داشت. با توجه به مطالب فوق، چهار عامل برگزیده شامل موارد ذیل می‌باشند:



شکل ۸- نمودار صخره‌ای و نمودار بارگذاری مؤلفه‌ها برای عناصر مورد مطالعه در خاک کشاورزی دشت بسطام

Fig. 8. The scree plot and loading diagram of components for the studied elements in the agricultural soils of the Bastam Plain

جدول ۸- واریانس کل و ضرایب تجمعی مؤلفه‌ها برای عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام

Table 8. Total variance and cumulative indices of components for the studied elements in the agricultural soils of the Bastam Plain

Component	Initial Eigenvalues			Extraction Sums of Squared Loadings			Rotation Sums of Squared Loadings		
	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %	Total	% of Variance	Cumulative %
1	6.50	40.89	40.89	6.95	40.89	40.89	5.61	32.99	32.99
2	4.26	25.05	65.94	4.26	25.05	65.94	4.86	28.62	61.62
3	2.16	12.73	78.68	2.16	12.73	78.68	2.50	14.73	76.36
4	1.57	9.24	87.93	1.57	9.24	87.93	1.96	11.57	87.93

Extraction Method: Principal Component Analysis.

جدول ۹- گروه‌بندی عناصر در نمونه‌های خاک کشاورزی دشت بسطام بر اساس نتایج ماتریس مؤلفه‌های اصلی و ماتریس مؤلفه چرخش‌یافته

Table 9. Classification of elements in the agricultural soils of the Bastam Plain on the basis of principal component matrix and rotated component matrix

	Component Matrix ^a			
	Component			
	1	2	3	4
As	0.316	-0.365	0.671	0.425
Cu	0.432	-0.045	-0.084	-0.092
Al	0.445	0.813	-0.063	-0.041
Cd	0.055	0.148	-0.725	0.561
Co	0.640	0.717	0.024	-0.119
Cr	-0.239	0.844	0.106	0.153
Fe	0.826	-0.311	-0.416	-0.146
Mn	0.898	-0.289	-0.163	-0.180

Ni	0.472	0.809	-0.092	-0.053
P	0.366	-0.479	0.695	0.177
Pb	0.839	-0.147	0.261	-0.075
Sb	0.567	-0.599	-0.162	-0.250
V	0.710	0.623	-0.141	-0.130
Zn	0.820	-0.242	-0.468	0.139
Mo	0.655	-0.393	0.001	-0.571
Ba	0.661	0.150	0.556	-0.234
Sr	0.717	0.036	0.534	0.067

Extraction Method: Principal Component

a. 4 components extracted.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین غلظت مولیبدن و استرانسیم در نمونه‌های خاک مورد مطالعه با ترکیب میانگین خاک‌های جهانی وجود دارد (به ترتیب ۱۷ و ۲/۳ برابر). با توجه به نمودارهای جعبه‌ای، تفاوت مقادیر میانگین، میانه و مد در مورد عناصر آهن، سرب و مولیبدن کم است که نشانگر منشأ یکنواخت این عناصر در منطقه است. مقادیر شاخص‌های آلودگی منفرد، نشان دهنده خطر بیشتر آلودگی خاک نسبت به عناصر مولیبدن، مس، کبالت، استرانسیم، کروم، آنتیموان، نیکل، و آرسنیک در مقایسه با سایر عناصر (سرب، کادمیم، باریم، منگنز، آهن، و وانادیم) است. محاسبه شاخص‌های آلودگی یکپارچه نشانگر سطح کم تا متوسط آلودگی خاک است. نتایج حاصل از مطالعه ارزیابی ریسک سلامتی عناصر نشانگر وجود خطر سرطان‌زایی عناصر آرسنیک و کروم از طریق مسیر بلع برای کودکان می‌باشد. همچنین بر مبنای محاسبه مقادیر شاخص خطر (HI)، قرارگیری در معرض عناصر سمی در خاک از طریق مسیر بلع برای گروه کودکان می‌تواند با خطرات غیرسرطان‌زایی همراه باشد. با توجه به تعداد کم نمونه‌ها، نمی‌توان در مورد منشأ قطعی عناصر در نمونه‌های مورد مطالعه اظهار نظر نمود، اما نتایج هر سه آنالیز آماری نشانگر ارتباط عنصر آرسنیک و فسفر است که بیانگر نقش فعالیت

کشاورزی و مصرف کودها در تجمع این عنصر در خاک منطقه است. برخی عناصر مانند کبالت، روی، مس، سرب، مولیبدن، باریم، استرانسیم، وانادیم و آنتیموان با اکسیدهای آهن و منگنز در ارتباط‌اند. با توجه به این که ترکیبات اکسیدی از جاذب‌های مهم آلودگی‌های انسان‌زاد هستند، به نظر می‌رسد که فعالیت کشاورزی در تجمع این عناصر در خاک تا حدی نقش داشته است. از سوی دیگر، ارتباط عناصر وانادیم، نیکل، کبالت، آهن، منگنز، باریم، و کروم با آلومینیم نشان می‌دهد که عوامل طبیعی (ترکیب سازندهای زمین‌شناسی منطقه) نیز بر تجمع عناصر مذکور در ساختارهای سیلیکاتی کانی‌ها مؤثر بوده است. با توجه به توسعه فعالیت کشاورزی در منطقه، در صورت عدم برنامه‌ریزی و مدیریت صحیح مصرف کودها و آفت‌کش‌ها، احتمال افزایش شدت آلودگی خاک منطقه و بروز خطرات منفی سلامتی مرتبط با تمرکز عناصر سمی در گیاهان و بلع از طریق خاک آلوده وجود دارد.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود برای فراهم کردن امکانات انجام این پژوهش ابراز می‌دارند. همچنین از هیأت تحریریه محترم نشریه و داوران مقاله قدردانی می‌شود.

References

- Ahmed, A.S.Sh., Hossain, M.B., Babu, S.M.O.F., Rahman, M., Sun, J., Sarker, M.Sh.I., 2022. Spatial distribution, source apportionment, and associated risks of trace metals (As, Pb, Cr, Cd, and Hg) from a subtropical river, Gomti, Bangladesh. *International Journal of Sediment Research* 37, 83-96.
- Bagheri, R., Nostari, A., Jafari, H., Eggenkamp, H.G.M., Mozafari, M., 2019. Overexploitation hazards and salinization risks in crucial declining aquifers, chemo-isotopic approaches. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 150-163.
- Bone, G.M. Carini, F.Guidotti, L. Rossi, R. Gatti, M. Fontanella, M.C., Cenci, R. M., 2018. Potentially toxic elements in agricultural soils from the Lombardia region of northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 190,436-452.
- Brady, N., Weil R., 2002. *The Nature and Properties of Soils*, 13th Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Aarabi, M.A., Delaune, R.D., Gambrell, R.P., Patrick, J.W.H., 1998. Arsenic in wetland vegetation: Availability, phytotoxicity, uptake and effects on plant growth and nutrition. *Science of the Total Environment* 217, 189-199.
- Carter, M.R., 2002. Soil quality for sustainable land management: organic matter and aggregation interactions that maintain soil functions. *Agronomy Journal* 94, 38-47.
- Chen, T.B., Zheng, Y.M., Lei, M., Huang, Z.C., Wu, H.T., Chen, H., Fan, K.K., Yu, K., Wu, X., Tian, Q.Z., 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, *Chemosphere* 60 (4), 542-551.
- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 182(1), 245-261.
- de Martonne, E., Nouvelle carte mondiale de l' indice d' aridite. *La Meteorologie*; 1941. p. 3-26.
- do Nascimento, C. W. A.Lima, L. H. V. da Silva, F. L.Biondi, C. M. & Campos, M. C.C., 2018. "Natural concentrations and reference values of heavy metals in sedimentary soils in the Brazilian Amazon". *Environmental Monitoring and Assessment* 190, 606.
- Duffus, J.H., 2002. Heavy metals"-a meaningless term? (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry* 74, 793-807.
- Esen, E., 2010. Assessment of trace metal pollution in surface sediments of Nemrut Bay, Aegean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* 160, 257-266.
- FAO (Food and Agriculture Organization) of the United Nations, 2020. Standard operating procedure for soil calcium carbonate equivalent (Titrimetric method). <https://www.fao.org/3/ca8621en/ca8621en.pdf>.
- Forghani, G., Qishlaqi, A., Kazemi. Gh.A., 2014. Bioavailability and speciation of potentially toxic elements in agricultural soils neighboring an industrial complex in northwest Isfahan, Iran. *Iranian Journal of Science and Technology-Transaction A-Science*. 38A2.
- Gardiner, D.T., Miller R.W., 2004. *Soils in our environment*, 10th Edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- Gong, Q., Deng, J., Xiang, Y., Wang, Q., Yang, L., 2008. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences* 19, 230-241.
- Guillen, M.T., Delgado, J., Albanese, S., Nieto, J.M., Lima, A., Vivo, B.D., 2012. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *Journal of Geochemical Exploration* 119, 32-43.
- Hakanson, L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research* 14, 975-1001.
- Hang, X. Wang, H. Zhou, J. Du, C. Chen, X., 2019. "Characteristics and accumulation of heavy metals in sediments originated from an electroplating plant. *Journal of Hazardous Materials* 163, 922-930.
- Hiyan, Y., Jian, Z., Scott, X., Chris, Cl, Xu, J., Liu, X. 2019. Status assessment and probabilistic health risk modeling of metals accumulation in agriculture soils across China: A synthesis, *Environment International* 128, 165-174.
- Hooda, P.S., 2010. *Trace elements in soils*. 1rd Ed, Blackwell Publishing Ltd.

- Hoskins, B.R., Ross, D.L., 2009. Soil Sample Preparation and Extraction. Recommended Soil Testing Procedures of the Northeastern United States [url={https://api.semanticscholar.org/CorpusID:15220150}](https://api.semanticscholar.org/CorpusID:15220150)
- Hu, J., Lin, B., Yuan, M., Lao, Z., Wu, K., Zeng, Y., Liang, Zh., Li, H., Li, Y., Zhu, D., Liu, J., Fan, H., 2019. Trace metal pollution and ecological risk assessment in agricultural soil in Dexing Pb/Zn mining area, China. *Environmental Geochemistry and Health* 41(2), 967-80.
- Kabata-Pendias, A., 2011, Trace elements in soils and plants, 4th ed., Taylor & Francis Group.
- Karimi, A. Haghnia, G.H. Safari, T., Hadadian, H., 2017. Lithogenic and anthropogenic pollution assessment of Ni, Zn and Pb in surface soils of Mashhad plain, northeastern Iran. *Catena* 157, 151-162.
- Kishchuk, B.E., 2000. Calcareous soils, their properties and potential limitations to conifer growth in southeastern British Columbia and western Alberta: a literature review, Natural Resources Canada, Canadian Forest Service, Northern Forestry Centre, Edmonton, Alberta, Information Report NOR-X-370.
- Li, Z., Ma, Z., Van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., Huang, L., 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment* 468, 843-853.
- Ma, Y., Hooda, P.S., 2011. Chromium, nickel and cobalt. In: *Trace Elements in Soils*, Wiley Press.
- Metson, A.J., 1957. Methods of chemical analysis for soil survey samples. *Soil Science* 83(3), 245.
- Müller, G., 1969, Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine river. *Geojournal* 2, 108-118.
- Núñez, O., Fernández-Navarro, P., Martín-Méndez, I., Bel-Lan, A., Locutura, J.F., López-Abente, G., 2016. Arsenic and chromium topsoil levels and cancer mortality in Spain. *Environmental Science and Pollution Research* 23(17), 17664-17675.
- Organization of Environmental Protection, 2013. soil resource quality standards and its guidelines, human environment deputy, water and soil office. <4D6963726F736F667420576F7264202D20C7D3CAC7E4CFC7D1CF20C7EDE1C7DBED20D1E6ED20D3C7E DCA2D20C7D5E1C7CD20D4CFE520C8E5E3E4203932 > (doe.ir)
- Pearce, N., Blair, A., Vineis, P., Ahrens, W., Andersen, A., Anto, J.M., Armstrong, B.K., Baccarelli, A.A., Beland, F.A., Berrington, A., Bertazzi, P.A., 2015. IARC monographs: 40 years of evaluating carcinogenic hazards to humans. *Environmental Health Perspectives* 123(6), 507-14.
- Peryea, F.J., 1998. Phosphate starter fertilizer temporarily enhances soil arsenic uptake by apple trees grown under field conditions. *Hortscience* 33, 826-829.
- Rahman, S., Khanam, D., Adyel, T., Islam, M.Sh., Mohammad Ahsan, A., Akbor, M.A., 2012. Assessment of Heavy Metal Contamination of Agricultural Soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of Seasonal Variation And Indices. *Applied Sciences* 2(3), 584-601.
- Rattan, R.K., Datta, S.P., Chhonkar, P.K., Suribabu, K., Singh, A.K., 2005. Long-Term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater-a case study. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 109, 310-322.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611-627.
- USEPA 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol. I: Human Health Evaluation Manual. USEPA, Washington DC.
- USEPA, 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9045D EPA, Washington, D.
- USEPA, 1998. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 9081A. EPA, Washington, D.
- USEPA, 2014. Priority pollutant list. <https://www3.epa.gov/region1/npdes/permits/generic/priority/pollutants.pdf>.
- Yang, Z.P., Lu, W.Z., Long, Y.Q., Bao, X.H., Yang, Q.C., 2011. Assessment of heavy metals contamination in urban topsoil from Changchun City, China. *Journal of Geochemical Exploration* 108, 27-38.